



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Toshiya SAGISAKA, et al.

GAU: 1712

SERIAL NO: 10/777,095

EXAMINER:

FILED: February 13, 2004

FOR: NEW ARYL AMINE POLYMER, THIN FILM TRANSISTOR USING THE NEW ARYL AMINE POLYMER, AND METHOD OF MANUFACTURING THE THIN FILM TRANSISTOR

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313
SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-035582	February 13, 2003
Japan	2003-185402	June 27, 2003
Japan	2003-307561	August 29, 2003
Japan	2003-373723	October 31, 2003
Japan	2004-24866	January 30, 2004
Japan	2004-24867	January 30, 2004
Japan	2004-24878	January 30, 2004
Japan	2004-27234	February 3, 2004

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ JP 2004-24866, JP 2004-24867, JP 2004-24878, JP 2004-27234 and JP 2003-373723 are submitted herewith
- ☒ JP 2003-035582, JP2003-185402, JP2003-307561 were filed on February 13, 2004.
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
- Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

J. Derek Mason

Registration No. 35,270

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 3 0 日
Date of Application:

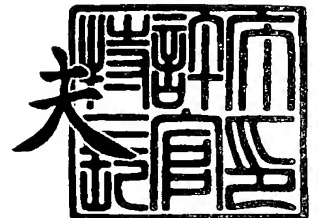
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 2 4 8 6 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 2 4 8 6 6]

出 願 人 株式会社リコー
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 0 0 2 5

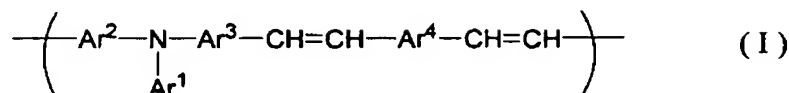
【書類名】 特許願
【整理番号】 0309714
【提出日】 平成16年 1月30日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 G08G 61/12
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 匂坂 俊也
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 佐々木 正臣
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 鳥居 昌史
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 河村 慎一
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 岡田 崇
【特許出願人】
 【識別番号】 000006747
 【氏名又は名称】 株式会社リコー
【代理人】
 【識別番号】 100070150
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 伊東 忠彦
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-185402
 【出願日】 平成15年 6月27日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 002989
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9911477

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式 (I)

【化 1】



で表される繰り返し単位を有し：

Ar¹ は置換又は無置換の芳香族炭化水素基であり；

Ar² 及び Ar³ はそれぞれ独立に置換又は無置換の芳香族炭化水素基の二価基であり；かつ

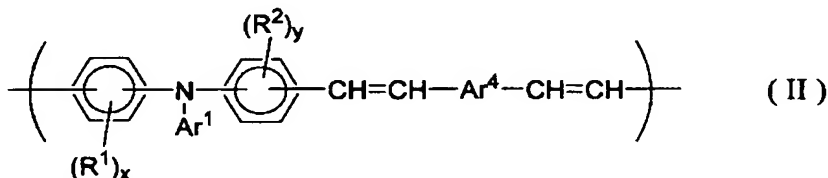
Ar⁴ は置換若しくは無置換の、ベンゼン、チオフエン、ビフェニル又はアントラセンの二価基である；

ことを特徴とする重合体。

【請求項 2】

下記一般式 (II)

【化 2】



で表される繰り返し単位を有し：

Ar¹ は置換又は無置換の芳香族炭化水素基であり；

Ar⁴ は置換若しくは無置換の、ベンゼン、チオフエン、ビフェニル又はアントラセンの二価基であり；

x 及び y は 1 以上 4 以下の整数であり；

R¹ 及び R² はそれぞれ独立に、水素基、ハロゲン基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシ基又は置換若しくは無置換のアルキルチオ基であり；かつ

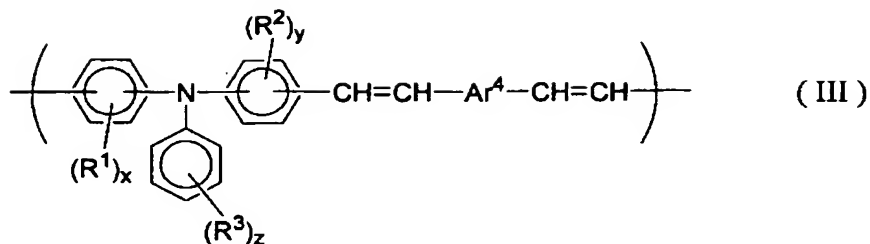
前記 x 及び y 又は前記 y が 2 以上である場合、複数個の前記 R¹ 及び前記 R² は、それぞれ独立している；

ことを特徴とする重合体。

【請求項 3】

下記一般式 (III)

【化3】



で表される繰り返し単位を有し：

Ar⁴ は置換若しくは無置換の、ベンゼン、チオフェン、ビフェニル又はアントラセンの二価基であり；

x 及び y は 1 以上 4 以下の整数であり；

z は 1 以上 5 以下の整数であり；

R¹ 及び R² はそれぞれ独立に水素基、ハロゲン基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシ基又は置換若しくは無置換のアルキルチオ基であり；

R³ は水素基、ハロゲン基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシ基、置換若しくは無置換のアルキルチオ基又は置換若しくは無置換のアリール基であり；かつ

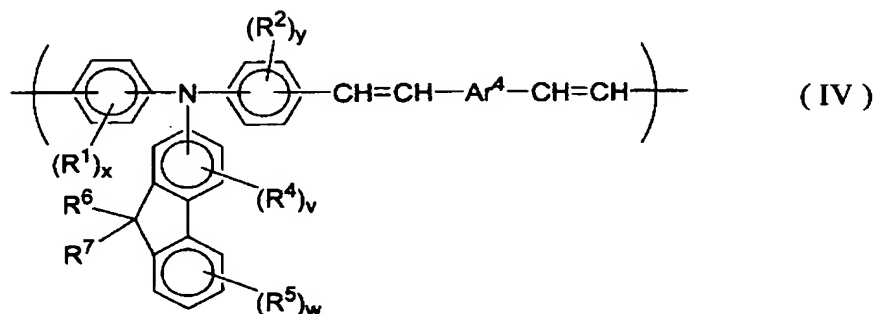
前記 x、前記 y 及び前記 z が 2 以上である場合、複数個の前記 R¹、前記 R² 及び前記 R³ はそれぞれ独立している；

ことを特徴とする重合体。

【請求項 4】

下記一般式 (IV)

【化 4】



で表される繰り返し単位を有し：

Ar⁴ は置換若しくは無置換の、ベンゼン、チオフェン、ビフェニル又はアントラセンの二価基である；

v は 1 以上 3 以下の整数であり；

w、x 及び y は 1 以上 4 以下の整数であり；

R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立に水素基、ハロゲン基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシ基又は置換若しくは無置換のアルキルチオ基であり；かつ

前記 v 、前記 w 、前記 x 及び前記 y が 2 以上である場合、複数個の前記 R^1 、前記 R^2 、前記 R^4 及び前記 R^5 がそれぞれ独立している；
ことを特徴とする重合体。

【書類名】明細書

【発明の名称】新規なアリールアミン重合体

【技術分野】

【0001】

本発明は新規なアリールアミン重合体に関し、さらに詳しくは有機EL素子用材料、有機トランジスタ用材料等として有用な新規なアリールアミン重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

有機材料の発光特性や電荷輸送特性を利用して、有機エレクトロルミネッセンス素子や、有機トランジスタ素子が提案されている。これらの素子に有機材料を用いることにより、軽量、安価、低製造コスト、フレキシブル等の利点が期待される。

【0003】

有機薄膜EL素子用の材料としては、低分子系および高分子系の様々な材料が報告されている。低分子系においては、種々の積層構造の採用により高効率化の実現が、またドーピング法をうまくコントロールすることにより耐久性の向上が報告されている。しかし、低分子集合体の場合には、長時間における経時での膜状態の変化が生じることが報告されており、膜の安定性に関して本質的な問題点を抱えている。一方、高分子系材料においては、これまで、主にPPV (poly-p-phenylenevinylene) 系列やpolythiophene等の π 共役系高分子について精力的に検討が行われてきた。しかしながら、これらの材料系は純度を上げることが困難であることや、本質的に蛍光量子収率が低いことが問題点として挙げられ、高性能なEL素子は得られていないのが現状である。また π 共役高分子主鎖中にアリールアミン部位を含む高分子材料も検討されている(特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、非特許文献1)。高分子材料は本質的にガラス状態が安定であることを考慮すると、高蛍光量子効率を付与することができれば優れたEL素子の構築が可能となるため、この分野でさらなる改良が行われている。

【0004】

一方、有機薄膜トランジスタ素子においても、低分子系および高分子系の様々な材料が報告されている。例えば低分子材料ではペンタセン(非特許文献2)、フタロシアニン(非特許文献3)、フラレン(特許文献5、非特許文献4)、アントラジチオフェン(特許文献6)、チオフェンオリゴマー(特許文献7、非特許文献5)、ビスジチエノチオフェン(非特許文献6)などが、また高分子材料ではポリチオフェン(非特許文献7)、ポリチエニレンビニレン(非特許文献8)などの幾つかの材料が挙げられる。

【0005】

しかし、上記の材料においても、低分子系では膜の安定性に関する問題が、高分子系では純度に起因する低性能の問題があり、さらなる改良が望まれている。

【特許文献1】特開平10-310635号公報

【特許文献2】特開平8-157575号公報

【特許文献3】特表2002-515078号公報

【特許文献4】WO97/09394号公報

【特許文献5】特開平8-228034号公報

【特許文献6】特開平11-195790号公報

【特許文献7】特許第3145294号公報

【非特許文献1】Synth. Met., 84, 269, 1997

【非特許文献2】Synth. Met., 51, 419, 1992

【非特許文献3】Appl. Phys. Lett., 69, 3066, 1996.

【非特許文献4】Appl. Phys. Lett., 67, 121, 1995.

【非特許文献5】Chem. Mater., 4, 457, 1998.

【非特許文献6】Appl. Phys. Lett., 71, 3871, 1997.

【非特許文献7】Appl. Phys. Lett., 69, 4108, 1996.

【非特許文献 8】 Appl. Phys. Lett., 63, 1372, 1993 .

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上記従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、優れた発光特性を有すると共に耐久性に優れた有機薄膜 EL 素子用の高分子材料として、また有機トランジスタの活性層用高分子材料として有用な新規アリールアミン重合体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは鋭意検討した結果、特定の構成単位を含有する新規アリールアミン重合体により上記課題が解決されることを見出し、本発明に至った。

【0008】

即ち、本発明によれば、以下の (1) ~ (5) が提供される。

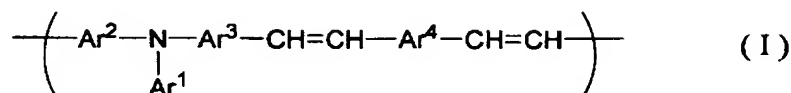
【0009】

(1)

下記一般式 (I)

【0010】

【化 1】



で表される繰り返し単位を有し：

Ar¹ は置換又は無置換の芳香族炭化水素基であり；

Ar² 及び Ar³ はそれぞれ独立に置換又は無置換の芳香族炭化水素基の二価基であり；かつ

Ar⁴ は置換若しくは無置換の、ベンゼン、チオフエン、ビフェニル又はアントラセンの二価基である；

ことを特徴とする重合体。これにより、耐久性に優れながら、電荷輸送性及び発光特性を示す高分子重合体を得ることができる。

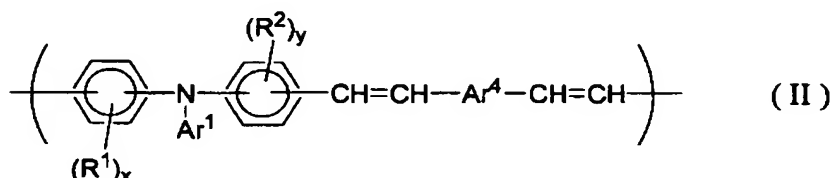
【0011】

(2)

下記一般式 (II)

【0012】

【化 2】



で表される繰り返し単位を有し：

Ar^1 は置換又は無置換の芳香族炭化水素基であり；

Ar^4 は置換若しくは無置換の、ベンゼン、チオフェン、ビフェニル又はアントラセンの二価基であり；

x 及び y は 1 以上 4 以下の整数であり；

R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素基、ハロゲン基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシ基又は置換若しくは無置換のアルキルチオ基であり；かつ

前記 x 及び y 又は前記 y が 2 以上である場合、複数個の前記 R^1 及び前記 R^2 は、それぞれ独立している；

ことを特徴とする重合体。これにより、耐久性に優れながら、電荷輸送性及び発光特性の優れた高分子重合体を得ることができる。

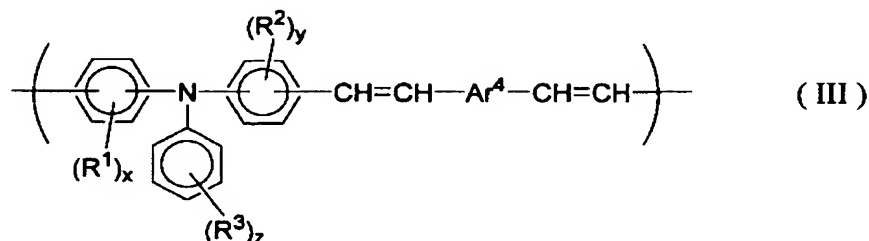
【0013】

(3)

下記一般式 (III)

【0014】

【化3】



で表される繰り返し単位を有し：

Ar^4 は置換若しくは無置換の、ベンゼン、チオフェン、ビフェニル又はアントラセンの二価基であり；

x 及び y は 1 以上 4 以下の整数であり；

z は 1 以上 5 以下の整数であり；

R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素基、ハロゲン基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシ基又は置換若しくは無置換のアルキルチオ基であり；

R^3 は水素基、ハロゲン基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシ基、置換若しくは無置換のアルキルチオ基又は置換若しくは無置換のアリール基であり；かつ

前記 x 、前記 y 及び前記 z が 2 以上である場合、複数個の前記 R^1 、前記 R^2 及び前記 R^3 はそれぞれ独立している；

ことを特徴とする重合体。これにより、耐久性に優れながら、電荷輸送性及び発光特性の優れた高分子重合体を得ることができる。

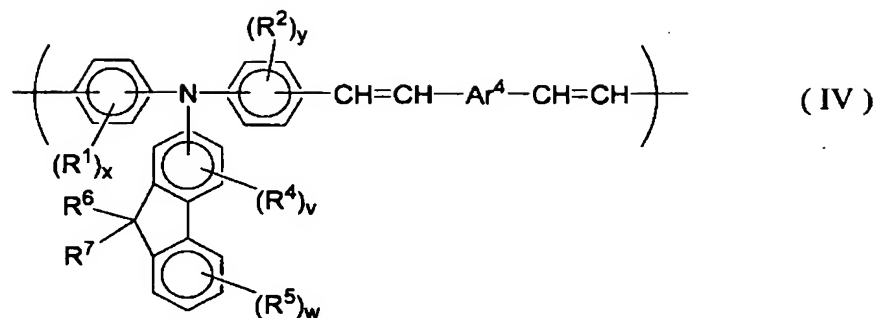
【0015】

(4)

下記一般式 (IV)

【0016】

【化 4】



で表される繰り返し単位を有し：

Ar^4 は置換若しくは無置換の、ベンゼン、チオフェン、ビフェニル又はアントラセンの二価基である；

v は 1 以上 3 以下の整数であり；

w 、 x 及び y は 1 以上 4 以下の整数であり；

R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立に水素基、ハロゲン基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシ基又は置換若しくは無置換のアルキルチオ基であり；かつ

前記 v 、前記 w 、前記 x 及び前記 y が 2 以上である場合、複数個の前記 R^1 、前記 R^2 、前記 R^4 及び前記 R^5 がそれぞれ独立している；

ことを特徴とする重合体。これにより、耐久性に優れながら、電荷輸送性及び発光特性の優れた高分子重合体を得ることができる。

【0017】

(5)

ポリスチレン換算数平均分子量が 1000 以上 1000000 以下であることを特徴とする第 (1) 項乃至第 (4) 項のいずれか一項に記載の重合体。これにより、一般有機溶媒への適度な溶解性及び成膜性を有しつつ、電荷輸送性及び発光特性の優れた高分子重合体を得ることができる。

【発明の効果】

【0018】

本発明の新規アリールアミン重合体は、優れた発光特性を有すると共に耐久性に優れた有機薄膜 EL 素子用の高分子材料として、また有機トランジスタ用の電荷輸送性高分子材料として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

上記の本発明のアリールアミン重合体は有機トランジスタ用の電荷輸送性高分子材料として、また優れた発光特性を有すると共に耐久性に優れた有機薄膜 EL 素子用の高分子材料として有用である。

【0020】

以下に本発明のアリールアミン重合体の製造法について説明する。

【0021】

本発明のアリールアミン重合体の製造方法は、例えばアルデヒドとホスホネートを用いた Wittig-Horner 反応、アルデヒドとホスホニウム塩を用いた Wittig 反応、ビニル置換体とハロゲン化物を用いた Heck 反応、アミンとハロゲン化物を用いた Ullmann 反応などを用いることができ、公知の方法により製造可能である。特に

Wittig-Horner 反応および Wittig 反応は反応操作の簡便さから有効である。

【0022】

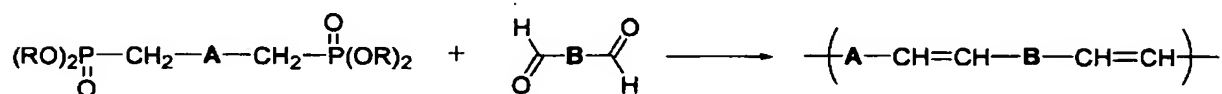
一例として Wittig-Horner 反応を用いた本発明における重合体の製造方法について説明する。

【0023】

本発明における重合体は、下記の反応式で示されるように、ホスホン酸エステル化合物およびアルデヒド化合物が化学量論的に等しく存在する溶液と、その 2 倍モル量以上の塩基を混合させることにより重合反応が進行し、得ることができる。

【0024】

【化 5】



本発明のアリールアミン重合体を製造する場合には、例えば、A としてアリールアミン部位、B として Ar^4 の組み合わせのモノマーを用いるか、または A として Ar^4 、B としてアリールアミン部位の組み合わせのモノマーを用いればよい。

【0025】

上記ジアルデヒド化合物は、公知の種々の反応により合成することが可能である。例として下記 Vilsmeier 反応、

【0026】

【化 6】



あるいは、アリールリチウム化合物と、DMF、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルピペリジン等をはじめとするホルミル化剤との反応、

【0027】

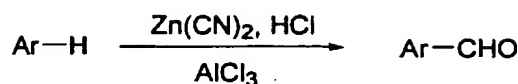
【化 7】



あるいは、下記 Gatterman 反応、

【0028】

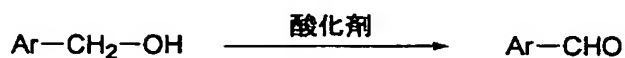
【化8】



あるいは、ヒドロキシメチル化合物の各種酸化反応、

【0029】

【化9】



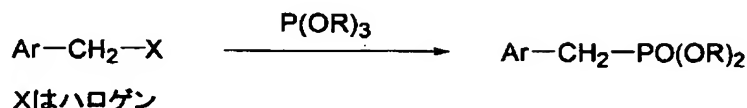
等を一例として挙げることができ、これら反応を用いてジアルデヒド化合物を合成することができる。

【0030】

また、上記ホスホン酸ジエステル化合物についても、公知の種々の反応により合成することが可能であるが、下記Michaelis-Arbuzov反応が特に容易である。

【0031】

【化10】



また、複数種のホスホン酸エステル化合物あるいはアルデヒド化合物を反応系内に添加することにより、ランダム共重合体を得ることもでき、諸特性を調整することも可能である。

【0032】

上記反応に使用する塩基はホスホネートカルボアニオンが形成されるものであれば特に限定されず、金属アルコシド、金属ヒドリド、有機リチウム化合物等が挙げられ、例えばカリウムt-ブトキシド、ナトリウムt-ブトキシド、リチウムt-ブトキシド、カリウム2-メチル-2-ブトキシド、ナトリウム2-メチル-2-ブトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、カリウムメトキシド、水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、フェニルリチウム、リチウムナフチリド、リチウムアミド、リチウムジイソプロピルアミド等を挙げることができる。

【0033】

反応に用いる塩基の量は、通常ホスホン酸エステル化合物の重合活性点に対して同量使用するだけでよいが、さらに過剰量用いても支障ない。

【0034】

上記の塩基は固形状態や懸濁溶液の状態で反応系内に添加してもよいが、得られる重合体の均質性が良好になる為に、特に均一溶液として添加する事が好ましい。塩基を溶解する溶媒としては、使用する塩基と安定な溶液を形成する溶媒を選択しなければならないが、その他の要因として塩基の溶解度が高いものがよく、また反応系で生成する高分子量体の反応溶媒に対する溶解性を損ねないものがよく、さらに生成する高分子量体が良好に溶解する溶媒がよく、用いる塩基と製造する高分子量体の特性に応じて、一般に知られているアルコール系、エーテル系、アミン系、炭化水素系溶媒等から任意に選択することができる。

【0035】

塩基とそれを均一に溶解する溶媒の組み合わせとしては、例えばナトリウムメトキシドのメタノール溶液、ナトリウムエトキシドのエタノール溶液、カリウム t -ブトキシドの2-プロパノール溶液、カリウム t -ブトキシドの2-メチル-2-プロパノール溶液、カリウム t -ブトキシドのテトラヒドロフラン溶液、カリウム t -ブトキシドのジオキサン溶液、 n -ブチルリチウムのヘキサン溶液、メチルリチウムのエーテル溶液、リチウム t -ブトキシドのテトラヒドロフラン溶液、リチウムジイソプロピルアミドのシクロヘキサン溶液、カリウムビストリメチルシリルアミドのトルエン溶液等をはじめとして、種々の組み合わせの溶液が挙げられ、幾つかの溶液は市販品として容易に入手することができる。温和な反応条件、取り扱いの容易さの観点から好ましくは金属アルコキシド系の溶液が用いられ、生成する重合体の溶解性、取り扱いの容易さ、反応の効率性、生成する重合体の溶解性等の観点からより、好ましくは金属 t -ブトキシドのエーテル系溶液が用いられ、さらに好ましくはカリウム t -ブトキシドのテトラヒドロフラン溶液が用いられる。

【0036】

上記重合反応はホスホン酸エステル化合物およびアルデヒド化合物の溶液に塩基溶液を添加してもよく、塩基溶液にホスホン酸エステル化合物およびアルデヒド化合物の溶液を加えてもよく、同時に反応系に加えてもよく、添加の順序に制約はない。

【0037】

上記重合反応における重合時間は、用いられるモノマーの反応性、または望まれる重合体の分子量等に応じて適宜設定すればよいが、0.2時間～30時間が好適である。

【0038】

上記重合反応における反応温度は特に制御する必要なく室温において良好に重合反応が進行するが、反応効率をより上げるために加熱したり、または冷却してより温和な条件にすることも可能である。

【0039】

また、以上の重合操作において分子量を調節するために分子量調節剤、または末端修飾基として重合体の末端を封止するための封止剤をまたは反応後反応系に添加することも可能であり、反応開始時に添加しておくことも可能である。従って、本発明におけるアリールアミン重合体の末端には停止剤に基づく置換基が結合してもよい。

【0040】

分子量調節剤、末端封止剤としては、ベンジルホスホン酸ジエチル、ベンズアルデヒド等、反応活性基を1個有する化合物が挙げられる。

【0041】

本発明の重合体の好ましい分子量はポリスチレン換算数平均分子量で1000～1000000であり、より好ましくは2000～500000である。分子量が小さすぎる場合にはクラックの発生等成膜性が悪化し実用性に乏しくなる。また分子量が大きすぎる場合には、一般の有機溶媒への溶解性が悪くなり、溶液の粘度が高くなって塗工が困難になり、やはり実用上問題になる。

【0042】

また、機械的特性を改良するために重合時に分岐化剤を少量加えることもできる。使用される分岐化剤は、重合反応活性基を3つ以上（同種でも異種でもよい）有する化合物である。これらの分岐化剤は単独で使用してもよく、また複数併用してもよい。

【0043】

以上のようにして得られたアリアルアミン重合体は、重合に使用した塩基、未反応モノマー、末端停止剤、又、重合中に発生した無機塩等の不純物を除去して使用される。これら精製操作は再沈澱、抽出、ソックスレー抽出、限外濾過、透析等をはじめとする従来公知の方法を使用できる。

【0044】

上記製造方法により得られた本発明の重合体は、スピンコート法、キャスト法、ディップ法、インクジェット法、ドクターブレード法、スクリーン印刷法、スプレー塗工等の公知の成膜方法により、クラックがなく、強度、靱性、耐久性等に優れた良好な薄膜を作製することが可能であり、有機EL素子、有機トランジスタ素子などの材料として好適に用いることが可能である。

【0045】

次に本発明の重合体の繰返し単位 (I) ~ (IV) についてさらに詳細に説明する。

【0046】

本発明において、「芳香族炭化水素基」とは、ベンゼン核を有する化合物群の総称として参照している。

【0047】

前記一般式 (I) における置換又は無置換の芳香族炭化水素基 Ar^1 としては単環基、多環基（縮合多環基、非縮合多環基）の何れでもよく、一例として以下のものを挙げることができる。例えばフェニル基、ナフチル基、ピレニル基、フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などが挙げられる。前記一般式 (I) における置換又は無置換の芳香族炭化水素基の二価基 Ar^2 、 Ar^3 としては、一例として上記の置換又は無置換の芳香族炭化水素基の二価基が挙げられる。

【0048】

また、これら環状構造を有する基 (Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4) は、以下の通り、種々の置換基を有していてもよい。

(1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

(2) 炭素数1~25の直鎖または分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基。これらはさらにハロゲン原子、シアノ基、フェニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルチオ基で置換されていてもよい。

(3) アリアルオキシ基。（アリアル基としてフェニル基、ナフチル基を有するアリアルオキシ基が挙げられる。これらは、ハロゲン原子を置換基として含有しても良く、炭素数1~25の直鎖または分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基、又はアルキルチオ基を含有していても良い。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。）

(4) アルキルチオ基又はアリアルチオ基。（アルキルチオ基又はアリアルチオ基としては、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、p-メチルフェニルチオ基等が挙げられる。）

(5) アルキル置換アミノ基。（具体的には、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ジ(p-トリル)アミノ基、ジベンジルアミノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、ユロリジル基等が挙げられる。）

(6) アシル基。（アシル基としては、具体的にはアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、マロニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。）

本発明のアリアルアミン重合体 (I) ~ (IV) は芳香環上にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基を置換基として有していても

よく、溶媒への溶解性向上の観点からは、置換基もしくは無置換の、アルキル基やアルコキシ基、アルキルチオ基を有する事が好ましい。これら置換基の炭素数が増加すれば溶解性はより向上するが、その反面、電荷輸送性等の特性は低下してしまうため、溶解性が損なわれない範囲で所望の特性が得られるような置換基を選択することが好ましい。その場合の好適な置換基の例としては炭素数が1～25の、アルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基が挙げられる。これら置換基は同一のものを複数導入してもよいし、異なるものを複数導入してもよい。また、これらのアルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基はさらにハロゲン原子、シアノ基、アリール基、ヒドロキシル基、カルボキシル基または、炭素数1～12の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基、アルコキシ基あるいはアルキルチオ基で置換されたアリール基を含有していてもよい。

【0049】

アルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、t-ブチル基、s-ブチル基、n-ブチル基、i-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-エチルヘキシル基、トリフルオロメチル基、2-シアノエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を一例として挙げる事ができ、アルコキシ基、アルキルチオ基としては上記アルキル基の結合位に酸素原子または硫黄原子を挿入してアルコキシ基、アルキルチオ基としたものが一例として挙げられる。

【0050】

本発明の重合体は、アルキル基やアルコキシ基、アルキルチオ基の存在により、溶媒への溶解性が向上する。これら重合体において溶媒への溶解性を向上させることは、有機EL素子や有機トランジスタ素子製造の際の、湿式成膜過程の製造許容範囲が大きくなることから重要である。溶解性の向上により、例えば塗工溶媒の選択肢、溶液調製時の温度範囲、並びに、溶媒の乾燥時の温度範囲及び圧力範囲を拡大することができ、これらプロセスビリティの高さにより、結果的に高純度で均一性の高い高品質な薄膜が得られる。

【実施例】

【0051】

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これら実施例によって制限されるものではない。

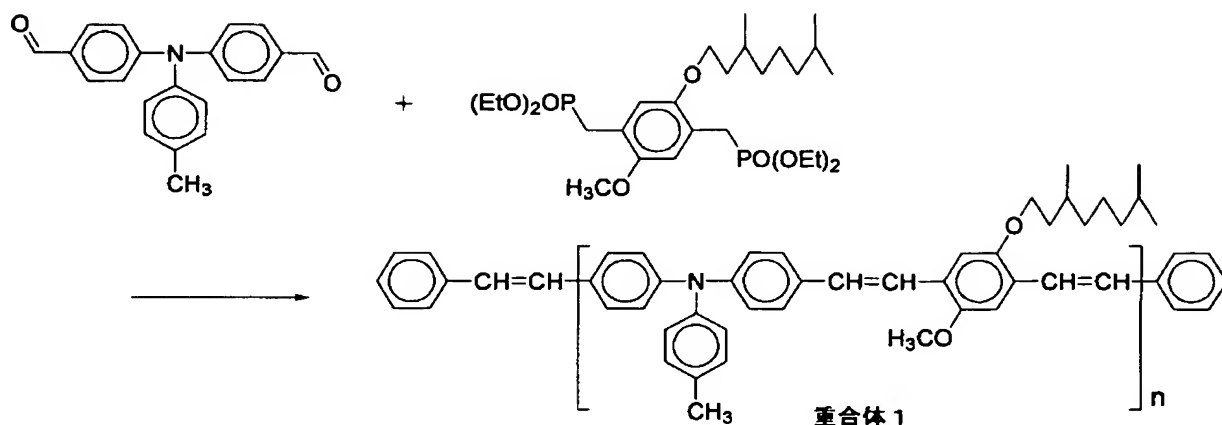
【0052】

実施例1

重合体1の合成

【0053】

【化 11】



100 ml 四つ口フラスコに、上記のジアルデヒド 0.852 g (2.70 mmol) 及びジホスホネート 1.525 g (2.70 mmol) を入れ、窒素置換してテトラヒドロフラン 75 ml を加えた。この溶液にカリウム *t*-ブトキシドの 1.0 mol/dm³ テトラヒドロフラン溶液 6.75 ml (6.75 mmol) を滴下し室温で 2 時間攪拌した後、ベンジルホスホン酸ジエチル及びベンズアルデヒドを順次加え、さらに 2 時間攪拌した。酢酸およそ 1 ml を加えて反応を終了し、溶液を水洗した。溶媒を減圧留去した後テトラヒドロフラン及びメタノールを用いて再沈澱による精製を行ない、重合体 1 を 1.07 g 得た。収率 73%。

【0054】

元素分析値 (計算値) ; C : 84.25% (84.02%)、H : 8.20% (7.93%)、N : 2.33% (2.45%)。

【0055】

示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は 116.9℃であった。

【0056】

ゲルろ過クロマトグラフィー (GPC) により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 8500、重量平均分子量は 20000 であった。

【0057】

赤外吸収スペクトル (NaCl キャスト膜) を図 1 に示した。

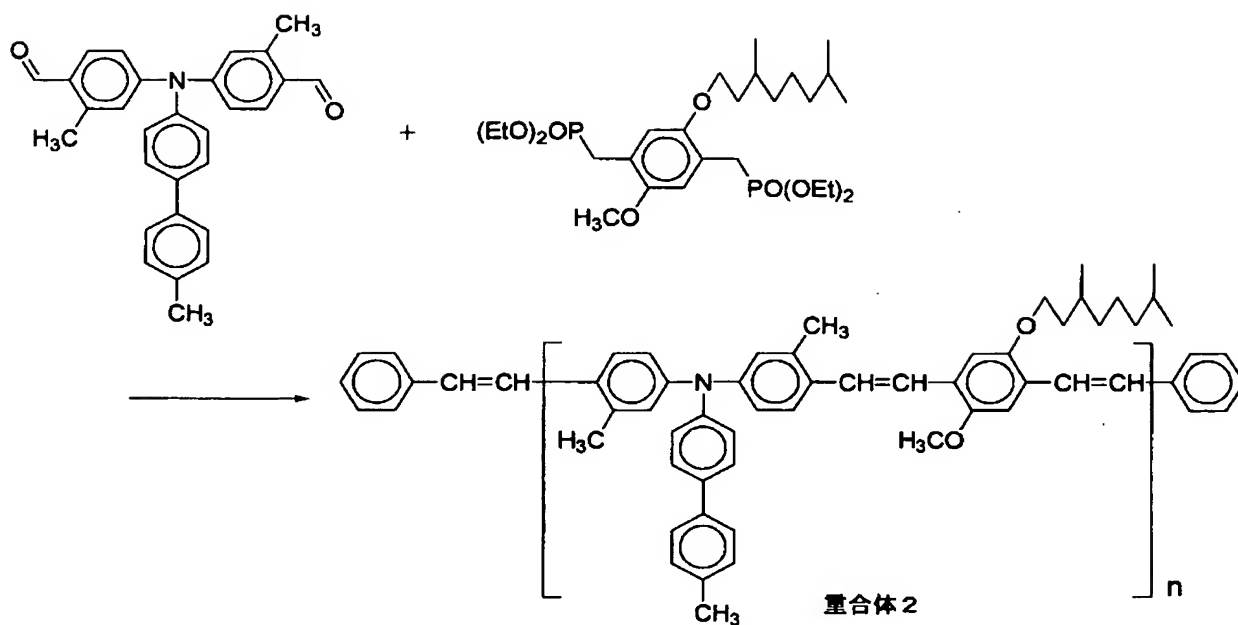
【0058】

実施例 2

重合体 2 の合成

【0059】

【化 12】



実施例 1 と同様の操作を行ない、上記ジアルデヒド 419 (5 mg (1.00 mmol)) 及びジホスホネート 564 (5 mg (1.00 mmol)) から重合体 2 を 518.3 mg 得た。収率 62%。

【0060】

元素分析値 (計算値) ; C : 85.18% (85.55%)、H : 8.03% (7.63%)、N : 2.10% (2.08%)。

【0061】

示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は 133℃であった。

【0062】

GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 39200、重量平均分子量は 116000 であった。

【0063】

赤外吸収スペクトル (NaCl キャスト膜) を図 2 に示した。

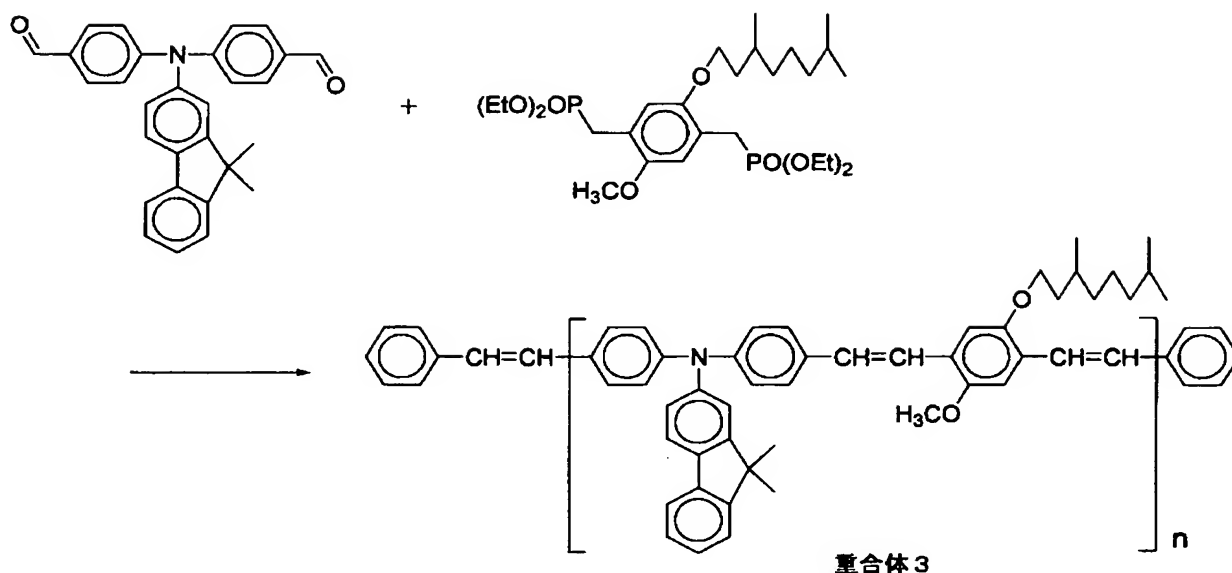
【0064】

実施例 3

重合体 3 の合成

【0065】

【化13】



実施例1と同様の操作を行ない、上記ジアルデヒド1.00g (2.40mmol) 及びジホスホネート1.35g (2.40mmol) から重合体3を1.32g得た。収率82%。

【0066】

元素分析値(計算値); C: 85.33% (85.55%)、H: 7.86% (7.63%)、N: 2.30% (2.08%)。

【0067】

示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は151.9℃であった。

【0068】

GPCにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量は44400、重量平均分子量は118000であった。

【0069】

赤外吸収スペクトル(NaClキャスト膜)を図3に示した。

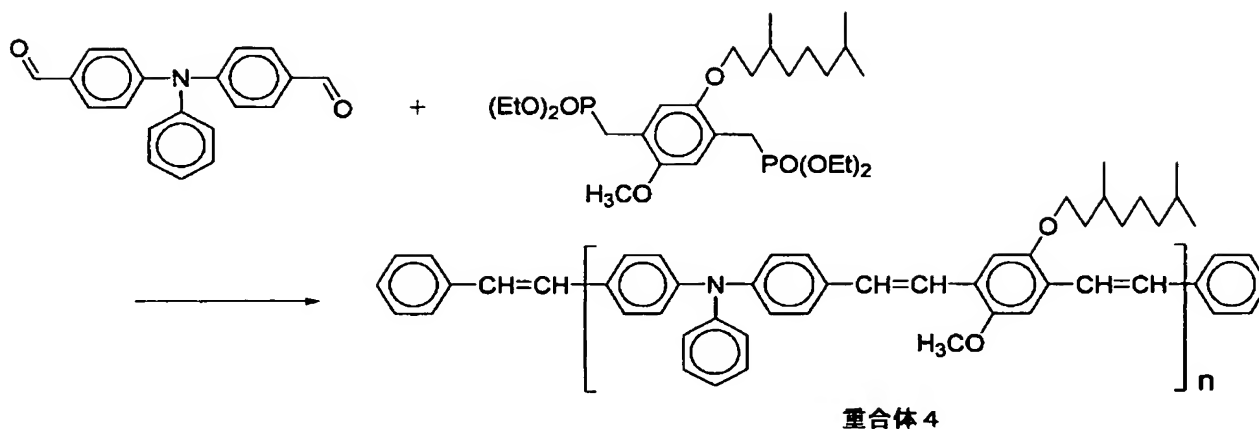
【0070】

実施例4

重合体4の合成

【0071】

【化 14】



実施例 1 と同様の操作を行ない、上記ジアルデヒド 1.00 g (3.32 mmol) 及びジホスホネート 1.87 g (3.32 mmol) から重合体 4 を 1.32 g 得た。収率 71%。

【0072】

元素分析値 (計算値) ; C : 83.78% (83.98%)、H : 8.02% (7.77%)、N : 2.34% (2.51%)。

【0073】

示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は 131.6℃であった。

【0074】

GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 47900、重量平均分子量は 152700 であった。

【0075】

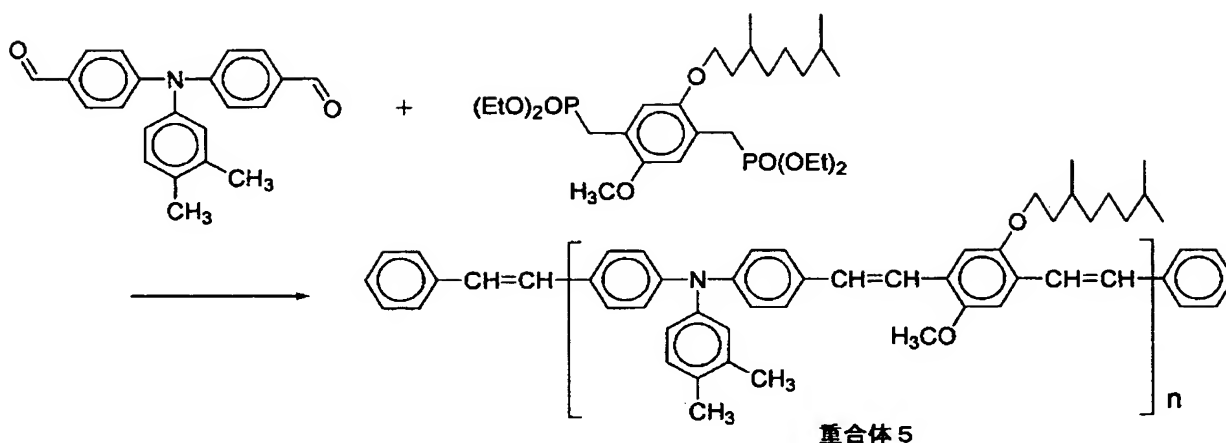
赤外吸収スペクトル (NaCl キャスト膜) を図 4 に示した。

【0076】

実施例 5

【0077】

【化15】



200 ml 四つ口フラスコに、上記のジアルデヒド 0.872 g (2.648 mmol) 及びジホスホネート 1.495 g (2.648 mmol) を入れ、窒素置換してテトラヒドロフラン 80 ml および、ベンズアルデヒド 14.1 mg (0.132 mmol) を加えた。この溶液にカリウム *t*-ブトキシドの 1.0 mol dm⁻³ テトラヒドロフラン溶液 8.00 ml (8.00 mmol) を滴下し室温で2時間攪拌した後、ベンジルホスホン酸ジエチル 60.5 mg (0.265 mmol) を加え、さらに1時間攪拌した。酢酸およそ 1 ml を加えて反応を終了し、反応溶液を水洗した。溶媒を減圧留去した後テトラヒドロフラン及びメタノールを用いて再沈澱による精製を行ない、重合体5を 1.328 g 得た。収率 86%。

【0078】

元素分析値 (計算値) ; C : 83.80% (84.06%)、H : 8.60% (8.90%)、N : 2.15% (2.39%)。

【0079】

示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は 122.1℃であった。

【0080】

GPCにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 13200、重量平均分子量は 32500であった。

【0081】

赤外吸収スペクトル (NaClキャスト膜) を図5に示した。

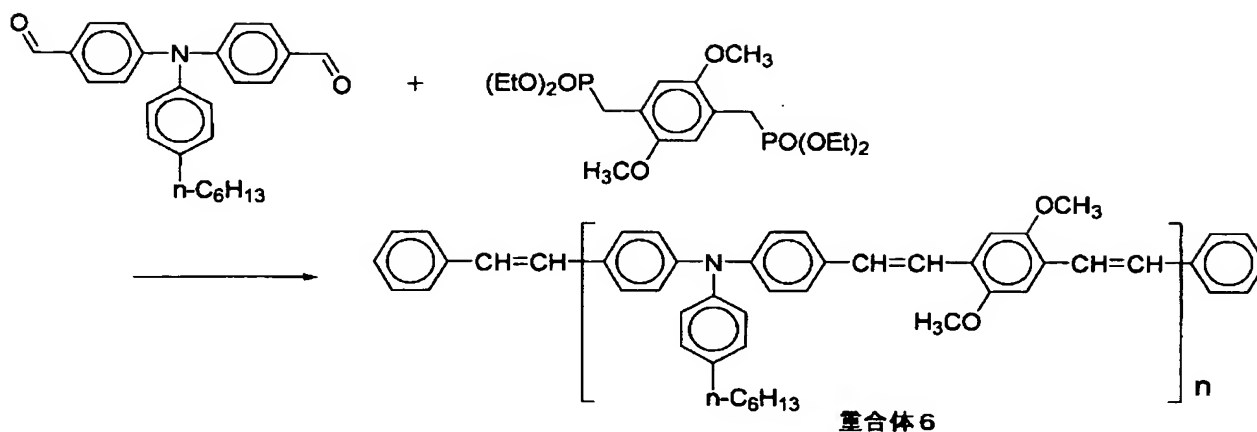
【0082】

実施例6

重合体6の合成

【0083】

【化16】



実施例1と同様の操作を行ない、上記ジアルデヒド1.46g (3.80mmol) 及びジホスホネート1.67g (3.80mmol) から重合体6を1.47g得た。収率75%。

【0084】

元素分析値(計算値); C: 83.94 (83.85%)、H: 7.21% (7.23%)、N: 2.51% (2.72%)。

【0085】

示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は182.5℃であった。

【0086】

GPCにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量は27900、重量平均分子量は85000であった。

【0087】

赤外吸収スペクトル(NaClキャスト膜)を図6に示した。

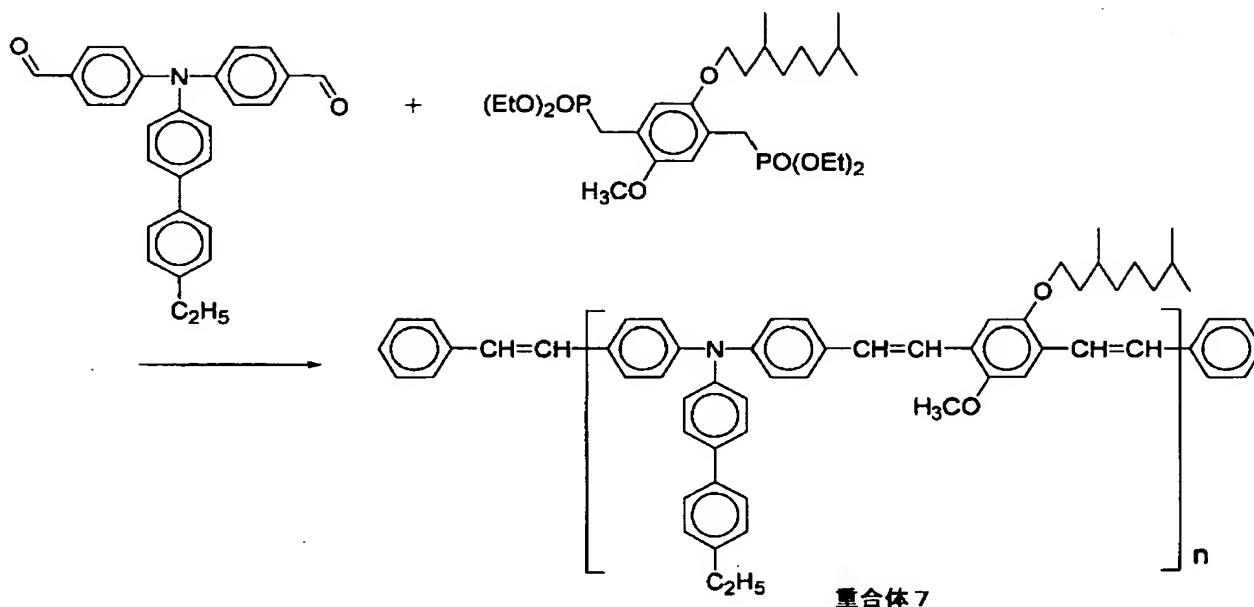
【0088】

実施例7

重合体7の合成

【0089】

【化17】



実施例 5 と同様の操作を行ない、上記ジアルデヒド 1.00 g (2.48 mmol) 及びジホスホネート 1.40 g (2.48 mmol) から重合体 7 を 0.74 g 得た。収率 45%。

【0090】

元素分析値 (計算値) ; C : 85.56 (85.27%)、H : 8.02% (7.78%)、N : 2.01% (2.12%)。

【0091】

GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 22700、重量平均分子量は 51900 であった。

【0092】

赤外吸収スペクトル (NaCl キャスト膜) を図 7 に示した。

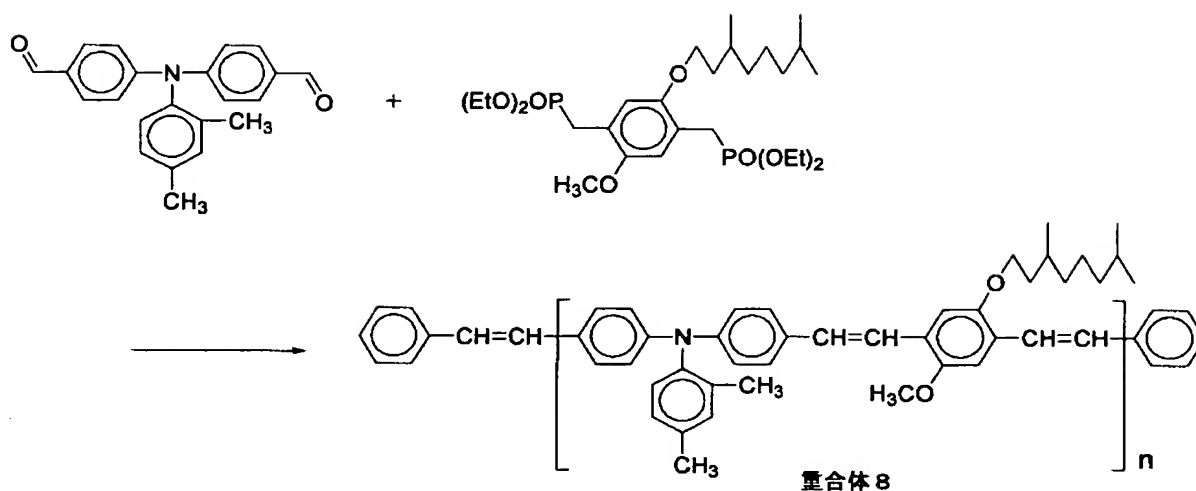
【0093】

実施例 8

重合体 8 の合成

【0094】

【化18】



実施例 5 と同様の操作を行ない、上記ジアルデヒド 0.872 g (2.648 mmol) 及びジホスホネート 1.495 g (2.648 mmol) から重合体 8 を 1.473 g 得た。収率 95%。

【0095】

元素分析値 (計算値) ; C : 84.25% (84.06%)、H : 8.75% (8.90%)、N : 2.23% (2.39%)。

【0096】

示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は 135.8℃であった。

【0097】

GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 15400、重量平均分子量は 39900 であった。

【0098】

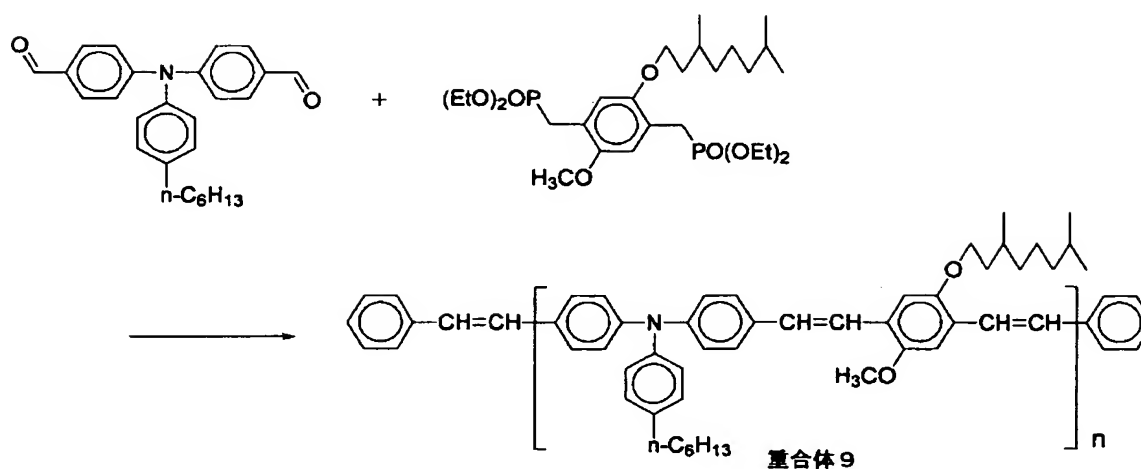
赤外吸収スペクトル (NaCl キャスト膜) を図 8 に示した。

【0099】

実施例 9
重合体 9 の合成

【0100】

【化 19】



実施例 5 と同様の操作を行ない、上記ジアルデヒド 2.12 g (5.50 mmol) 及びジホスホネート 3.11 g (5.5 mmol) から重合体 9 を 3.30 g 得た。収率 92%。

【0101】

元素分析値 (計算値) ; C : 84.45% (84.20%)、H : 8.82% (8.64%)、N : 2.00% (2.18%)。

【0102】

示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は 96.1℃であった。

【0103】

GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 35600、重量平均分子量は 139700 であった。

【0104】

赤外吸収スペクトル (NaCl キャスト膜) を図 9 に示した。

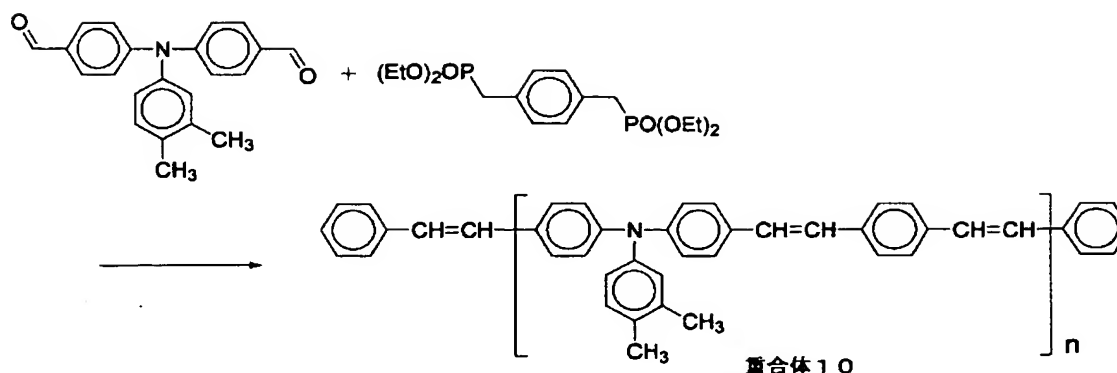
【0105】

実施例 10

重合体 10 の合成

【0106】

【化 20】



300 ml 四つ口フラスコに、上記のジアルデヒド 0.872 g (2.65 mmol) 及びジホスホネート 1.002 g (2.65 mmol)、ベンズアルデヒド 28.1 mg (0.265 mmol) を入れ、窒素置換してテトラヒドロフラン 200 ml を加えた。この溶液にカリウム *t*-ブトキシドの 1.0 mol/dm³ テトラヒドロフラン溶液 8 ml (8 mmol) を滴下し室温で 30 分攪拌した後、1.5 時間還流した。ベンジルホスホン酸ジエチル 60.5 mg (0.265 mmol) を加え、さらに 1 時間還流した。放冷した後、酢酸およそ 1 ml を加えて反応を終了し、反応溶液を水およそ 700 ml 中に滴下し、吸引濾過して重合体 10 を 0.83 g 得た。収率 79%。

【0107】

元素分析値 (計算値) ; C : 92.95% (90.19%)、H : 6.01% (6.31%)、N : 3.62% (3.51%)。

【0108】

GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 2560、重量平均分子量は 4680 であった。

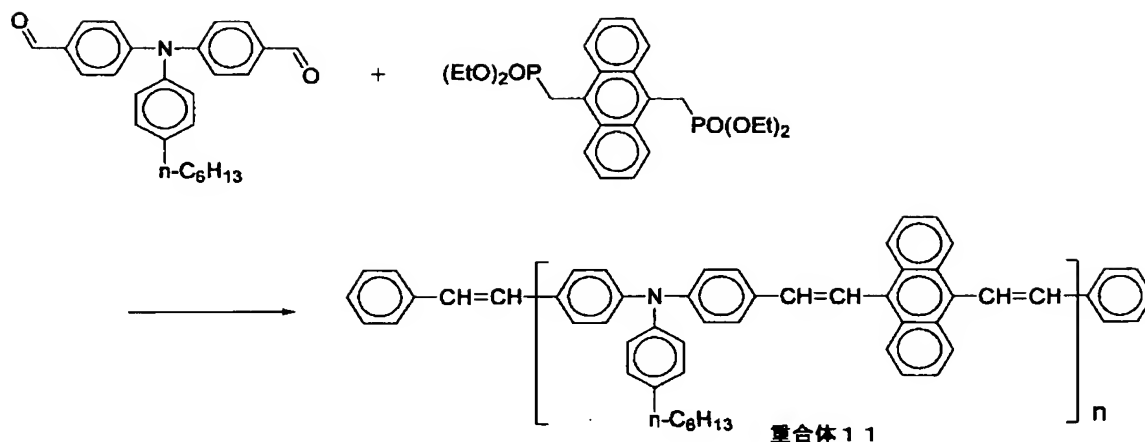
【0109】

実施例 11

重合体 11 の合成

【0110】

【化 2 1】



実施例 5 と同様の操作を行ない、上記ジアルデヒド 2.12 g (5.50 mmol) 及びジホスホネート 2.63 g (5.50 mmol) から重合体 11 を 2.72 g 得た。収率 89%。

【0111】

元素分析値 (計算値) ; C : 90.89% (90.77%)、H : 6.50% (6.71%)、N : 2.22% (2.52%)。

【0112】

GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 3700、重量平均分子量は 8000 であった。

【0113】

赤外吸収スペクトル (NaCl キャスト膜) を図 11 に示した。

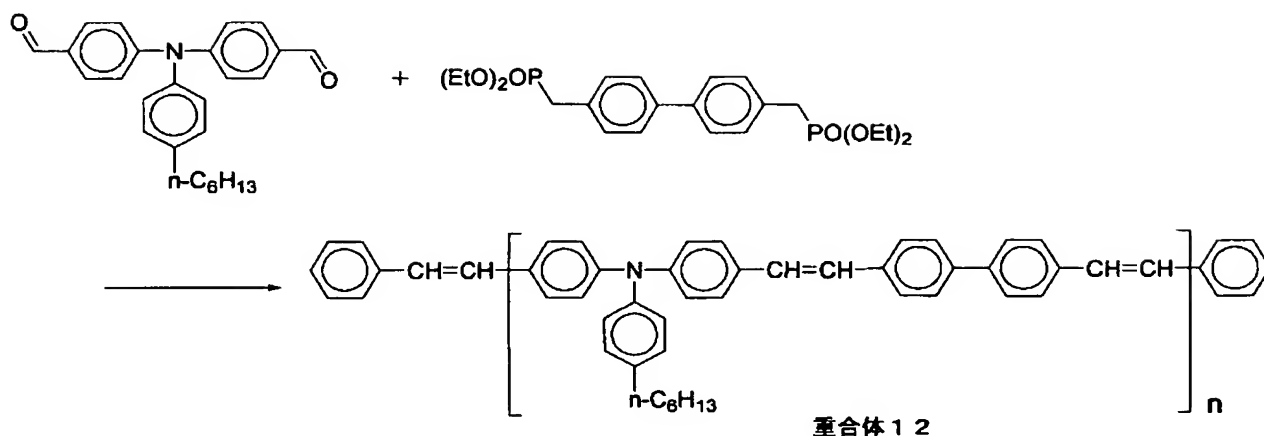
【0114】

実施例 12

重合体 12 の合成

【0115】

【化 2 2】



実施例 5 と同様の操作を行ない、上記ジアルデヒド 2.12 g (5.50 mmol) 及びジホスホネート 2.50 g (5.50 mmol) から重合体 12 を 2.34 g 得た。収率 80%。

【0116】

元素分析値 (計算値) ; C : 90.64% (90.35%)、H : 6.82% (7.01%)、N : 2.55% (2.63%)。

【0117】

GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 5500、重量平均分子量は 13300 であった。

【0118】

赤外吸収スペクトル (KBr) を図 12 に示した。

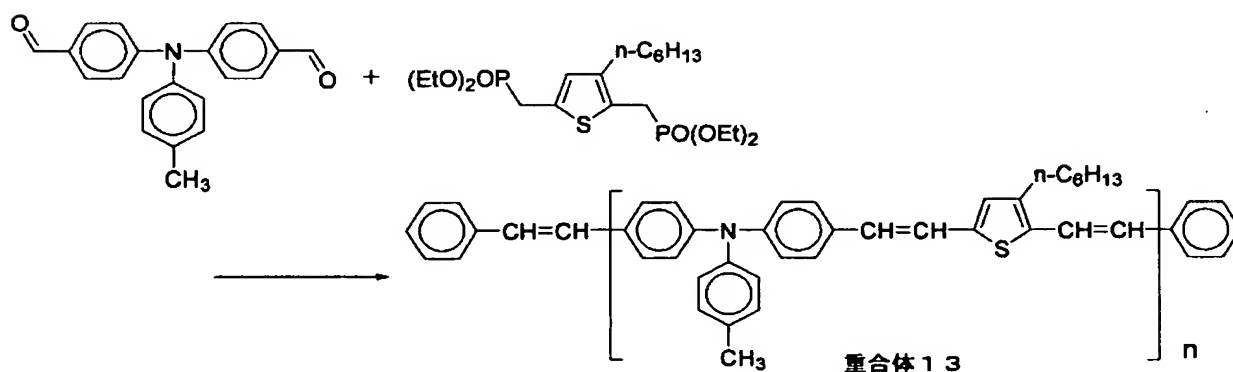
【0119】

実施例 13

重合体 13 の合成

【0120】

【化 2 3】



200 ml 四つ口フラスコに、上記のジアルデヒド 0.835 g (2.648 mmol) 及びジホスホネート 1.241 g (2.648 mmol) を入れ、窒素置換してテトラ

ヒドロフラン 80 ml および、ベンズアルデヒド 14.1 mg (0.132 mmol) を加えた。この溶液にカリウム t-ブトキシドの 1.0 mol/dm³ テトラヒドロフラン溶液 8.00 ml (8.00 mmol) を滴下し室温で 0.5 時間攪拌した後、3 時間還流した。ベンジルホスホン酸ジエチル 60.5 mg (0.265 mmol) を加え、さらに 1 時間還流した。放冷した後、酢酸およそ数滴を加えて反応を終了し、反応溶液を水に滴下した。析出した固体を濾別した後、この固体をテトラヒドロフラン及びメタノールを用いて再沈殿により精製し、重合体 13 を 0.83 g 得た。収率 66%。

【0121】

元素分析値 (計算値) ; C : 83.01% (83.32%)、H : 7.01% (6.99%)、N : 2.89% (2.94%)、S : 6.80% (6.76%)。

【0122】

示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は 163.4℃であった。

【0123】

GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 7900、重量平均分子量は 17200 であった。

【0124】

赤外吸収スペクトル (NaCl キャスト膜) を図 13 に示した。

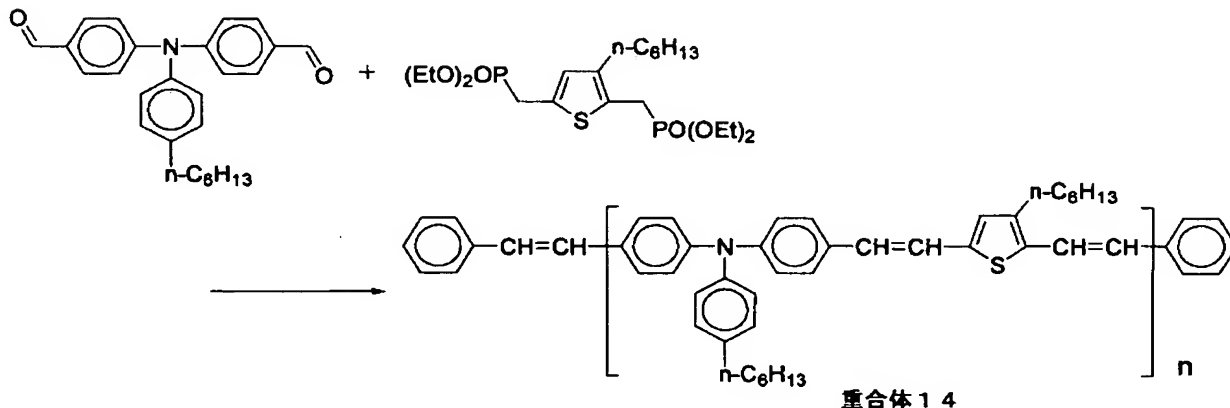
【0125】

実施例 14

重合体 14 の合成

【0126】

【化 24】



実施例 13 と同様の操作を行ない、上記ジアルデヒド 1.021 g (2.648 mmol) 及びジホスホネート 1.241 g (2.648 mmol) から重合体 14 を 0.918 g 得た。収率 62%。

【0127】

元素分析値 (計算値) ; C : 83.55% (83.62%)、H : 7.74% (7.94%)、N : 2.63% (2.57%)、S : 6.02% (5.87%)。

【0128】

示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は 125.9℃であった。

【0129】

GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 15500、重量平均分子量は 48700 であった。

【0130】

赤外吸収スペクトル (NaCl キャスト膜) を図 14 に示した。

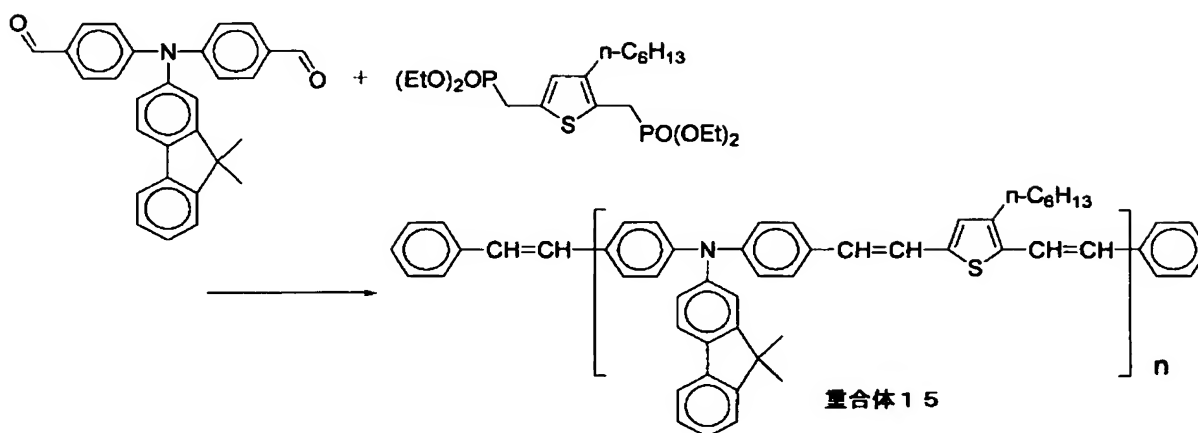
【0131】

実施例 15

重合体 15 の合成

【0132】

【化 25】



実施例 13 と同様の操作を行ない、上記ジアルデヒド 1.106 g (2.648 mmol) 及びジホスホネート 1.241 g (2.648 mmol) から重合体 15 を 0.817 g 得た。収率 53%。

【0133】

元素分析値 (計算値) ; C : 85.52% (85.22%)、H : 7.00% (6.80%)、N : 2.15% (2.42%)、S : 5.50% (5.55%)。

【0134】

示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は 186.9℃であった。

【0135】

GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 11800、重量平均分子量は 28400 であった。

【0136】

赤外吸収スペクトル (NaCl キャスト膜) を図 15 に示した。

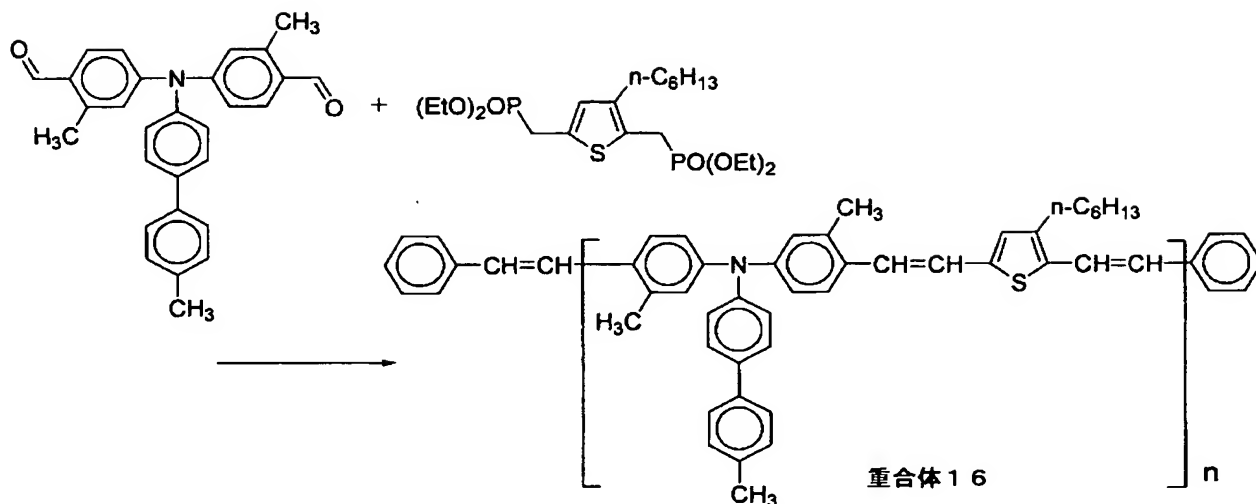
【0137】

実施例 16

重合体 16 の合成

【0138】

【化 26】



実施例 13 と同様の操作を行ない、上記ジアルデヒド 1.111 g (2.648 mmol) 及びジホスホネート 1.241 g (2.648 mmol) から重合体 16 を 1.39 g 得た。収率 91%。

【0139】

元素分析値 (計算値) ; C : 84.62% (84.93%)、H : 7.01% (7.13%)、N : 2.76% (2.42%)、S : 5.69% (5.53%)。

【0140】

示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は 166.4℃であった。

【0141】

GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 8300、重量平均分子量は 19900 であった。

【0142】

赤外吸収スペクトル (NaCl キャスト膜) を図 16 に示した。

【図面の簡単な説明】

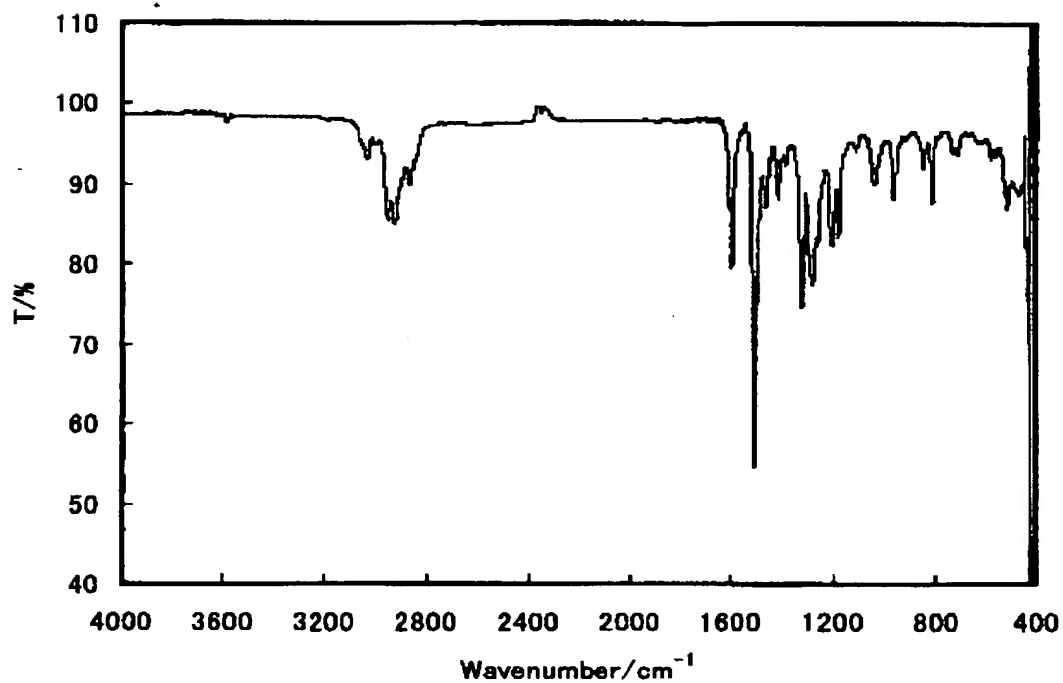
【0143】

- 【図 1】 実施例 1 で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図。
- 【図 2】 実施例 2 で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図。
- 【図 3】 実施例 3 で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図。
- 【図 4】 実施例 4 で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図。
- 【図 5】 実施例 5 で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図。
- 【図 6】 実施例 6 で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図。
- 【図 7】 実施例 7 で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図。
- 【図 8】 実施例 8 で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図。
- 【図 9】 実施例 9 で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図。
- 【図 10】 実施例 10 で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図。
- 【図 11】 実施例 11 で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図。
- 【図 12】 実施例 12 で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図。
- 【図 13】 実施例 13 で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図。
- 【図 14】 実施例 14 で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図。
- 【図 15】 実施例 15 で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図。

【図 1 6】 実施例 1 6 で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図。

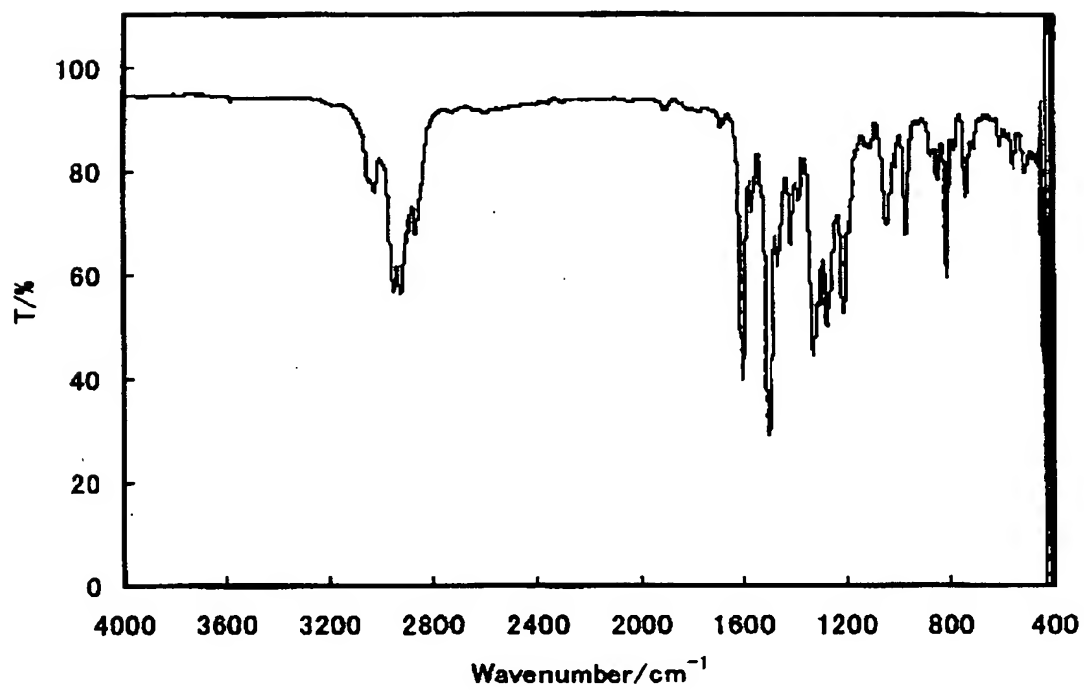
【書類名】図面
【図1】

実施例1で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図



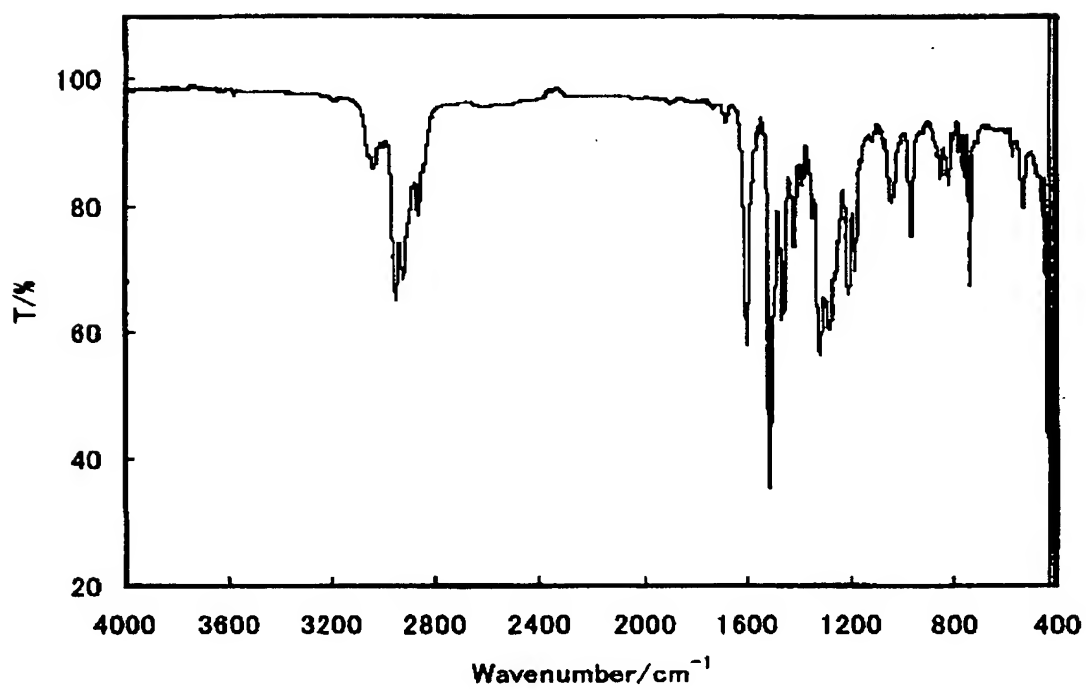
【図 2】

実施例2で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図



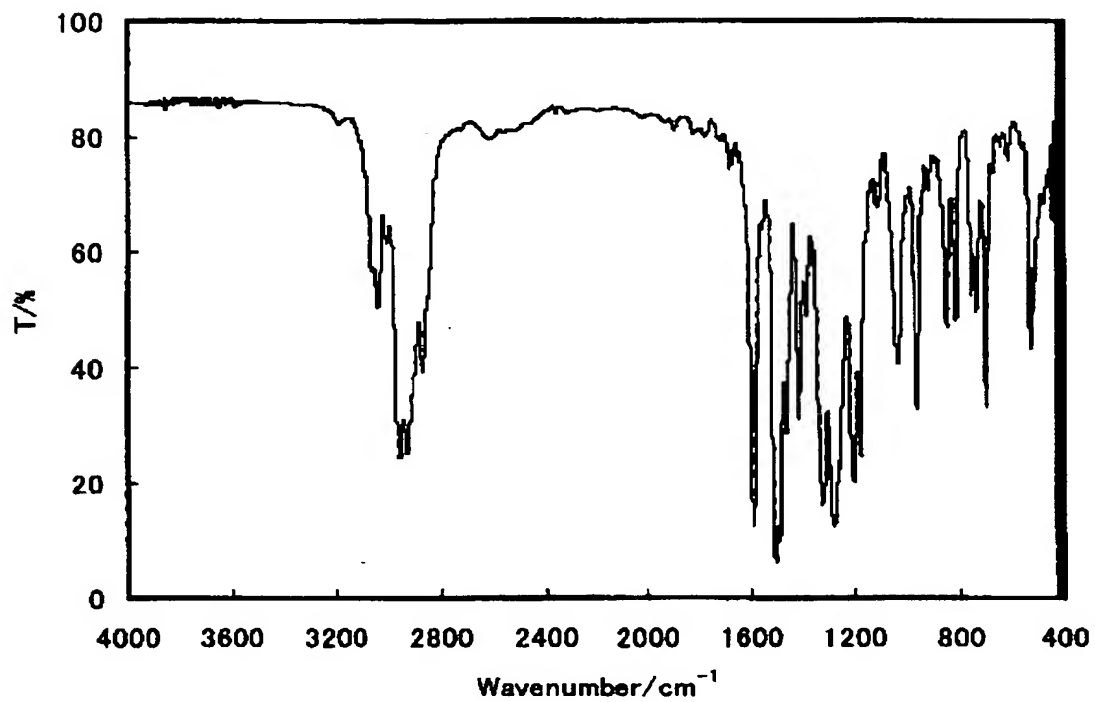
【図3】

実施例3で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図



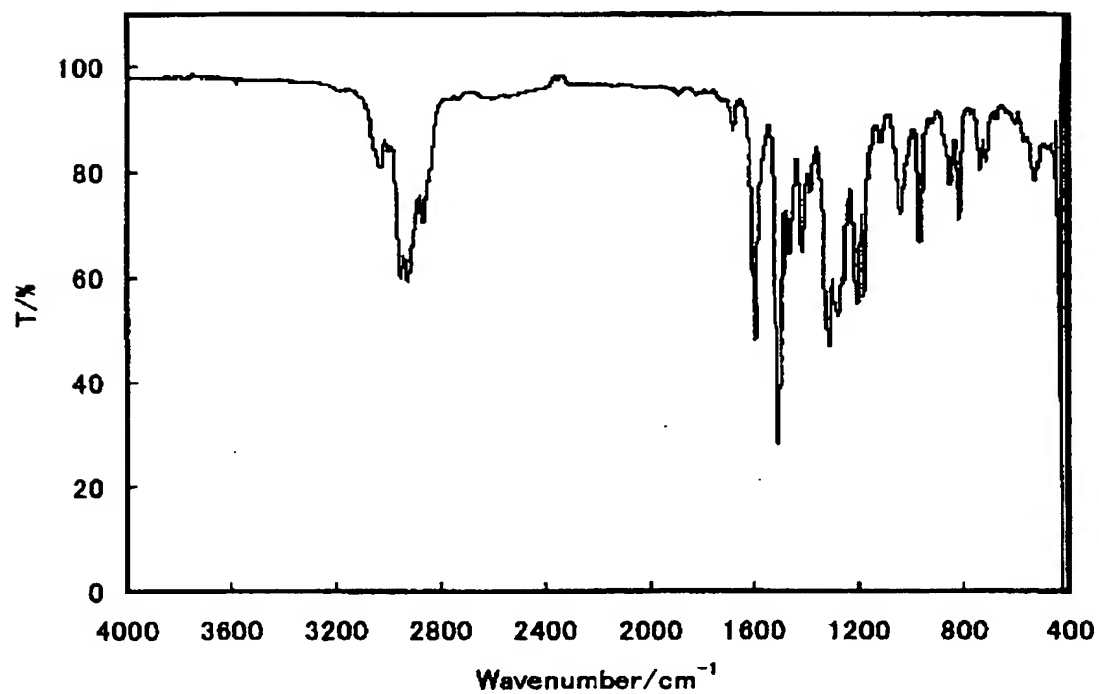
【図 4】

実施例4で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図



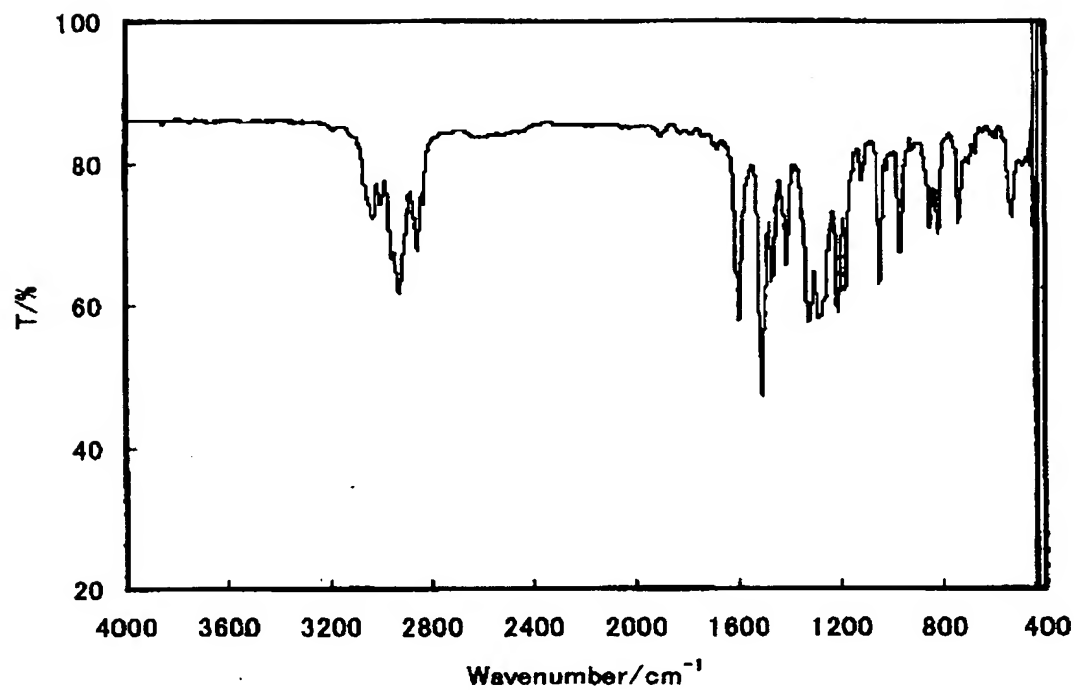
【図5】

実施例5で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図



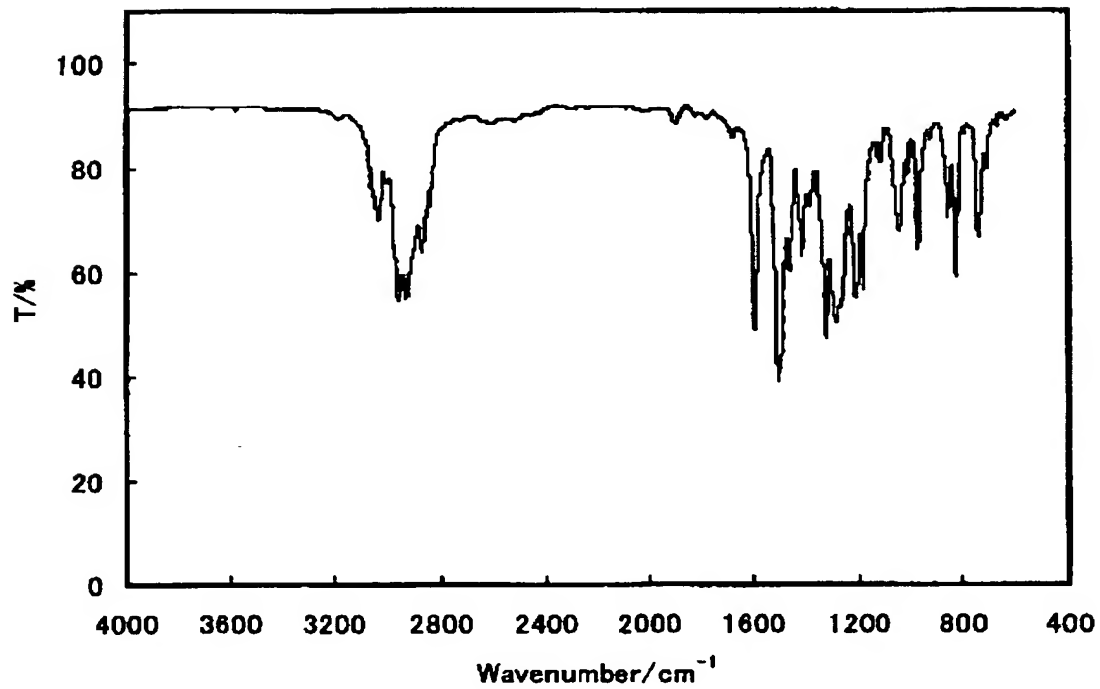
【図 6】

実施例6で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図



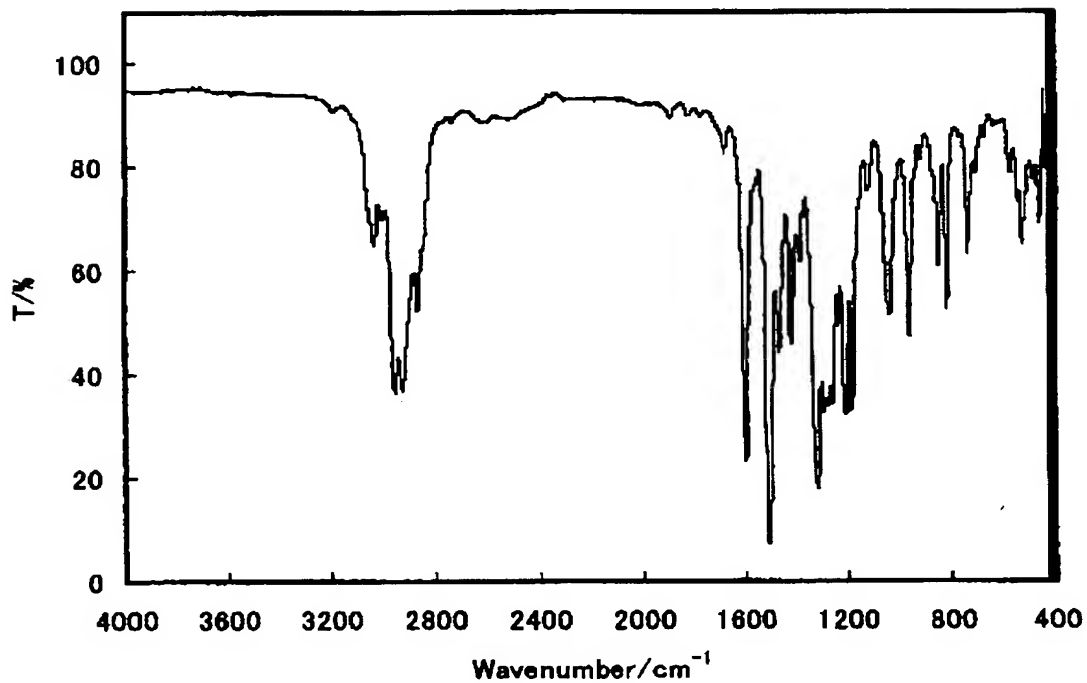
【図 7】

実施例7で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図



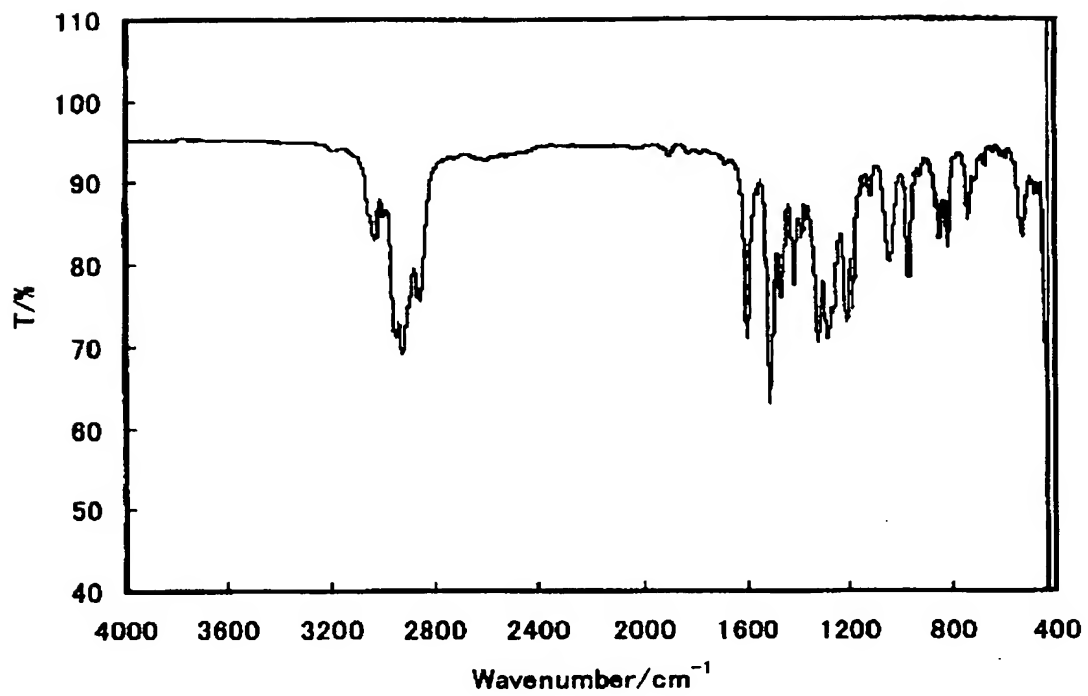
【図 8】

実施例8で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図



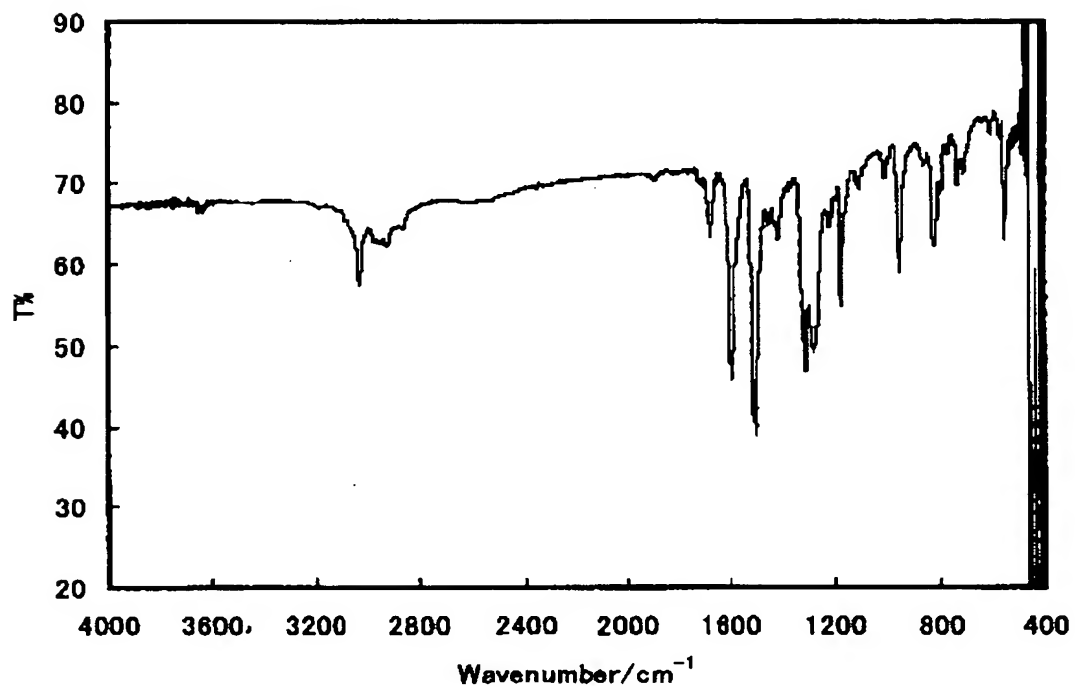
【図 9】

実施例9で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図



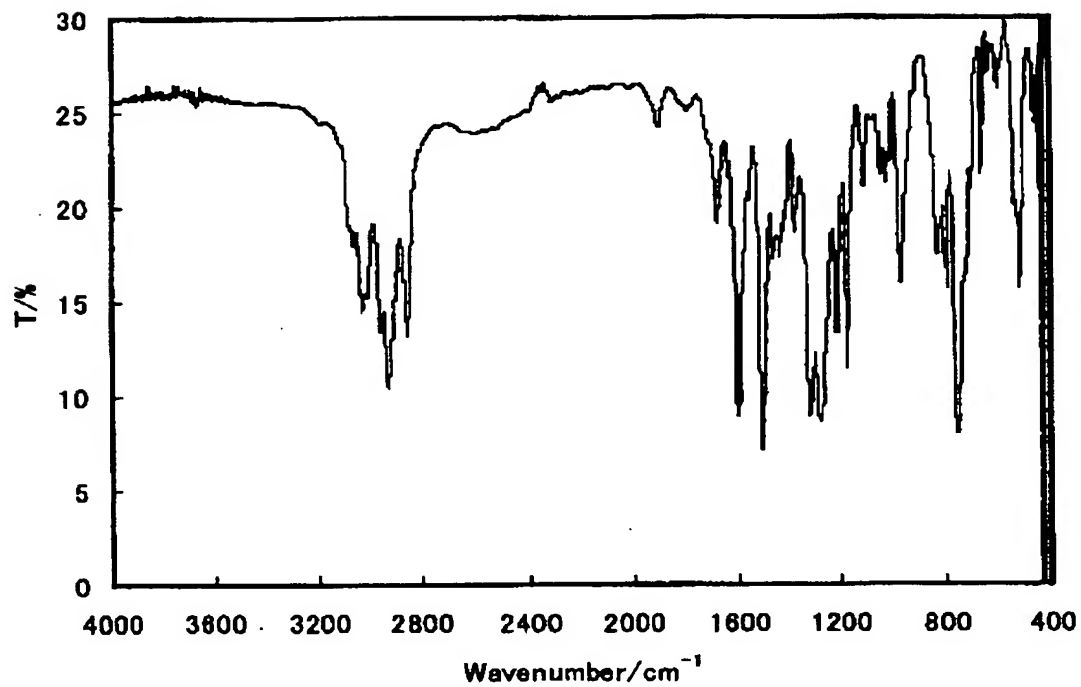
【図 10】

実施例10で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図



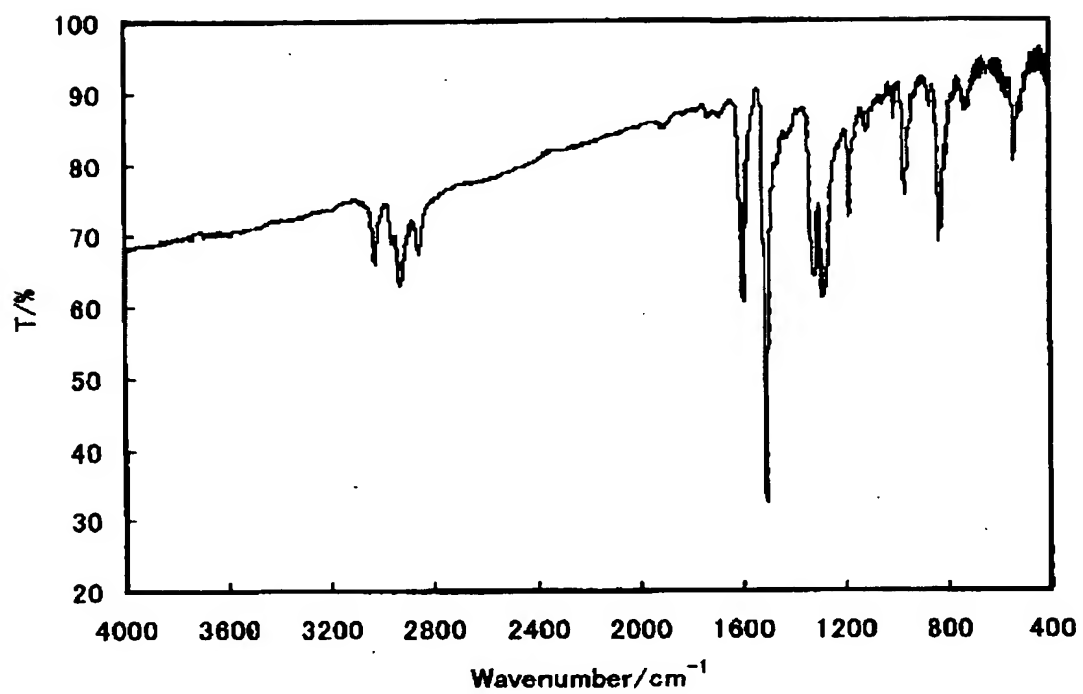
【図 11】

実施例11で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図



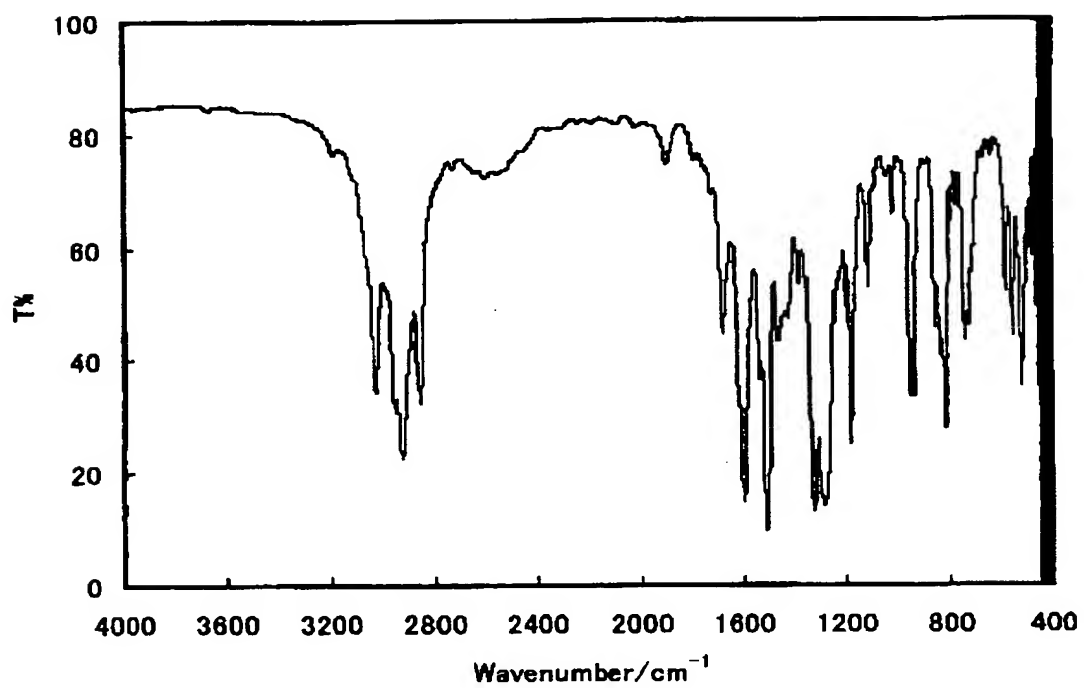
【図 12】

実施例12で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図



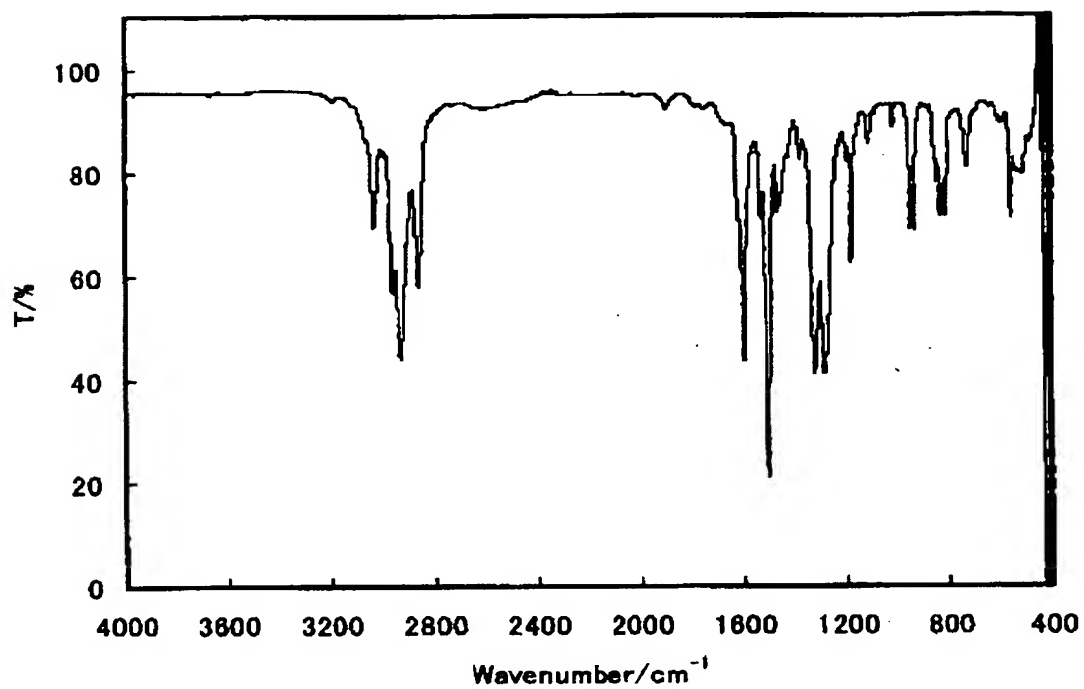
【図13】

実施例13で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図



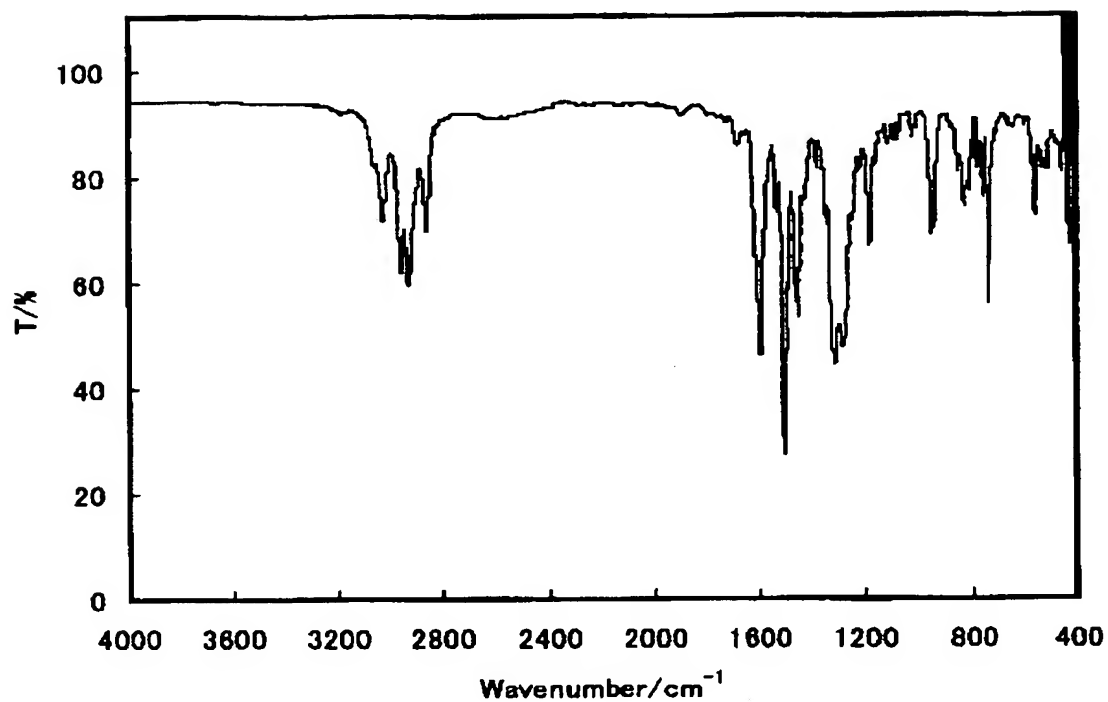
【図14】

実施例14で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図



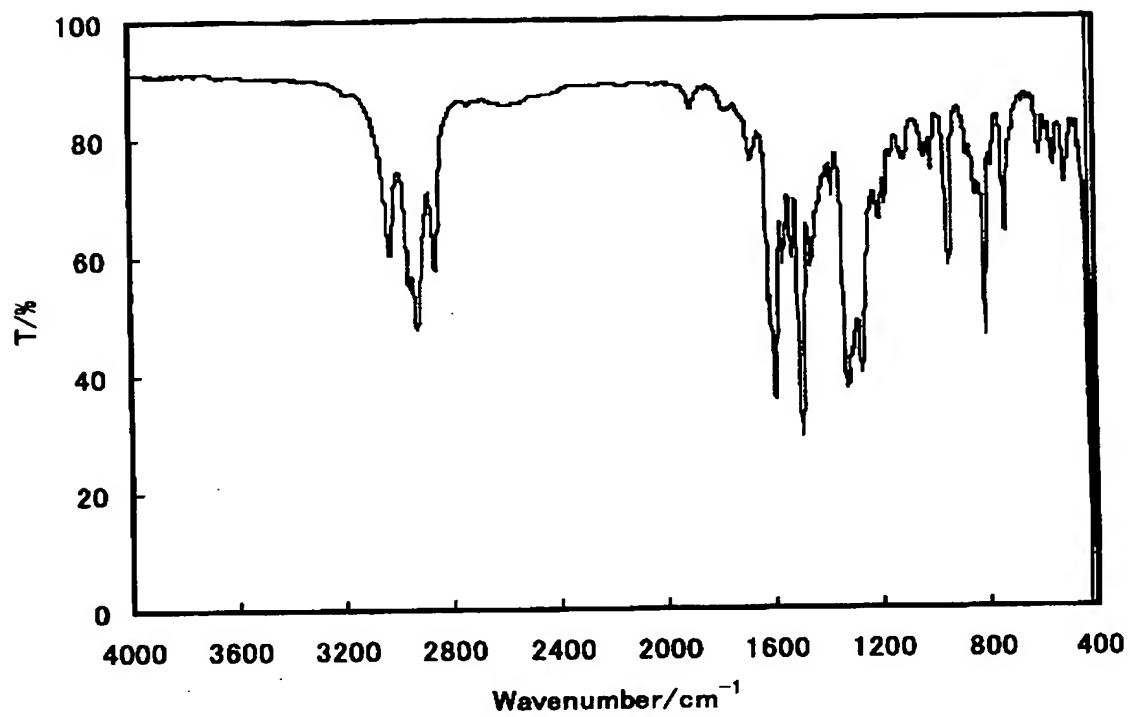
【図 15】

実施例15で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図



【図 16】

実施例16で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図



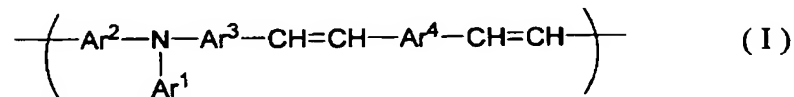
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光特性に優れ、かつ耐久性にも優れた、有規 EL 素子用の高分子材料として、また有規トランジスタ用の電荷輸送性項分子材料として有用な、新規アリールアミン重合体を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I)

【化 1】



で表される繰り返し単位を有し：

Ar¹ は置換又は無置換の芳香族炭化水素基であり；

Ar² 及び Ar³ はそれぞれ独立に置換又は無置換の芳香族炭化水素基の二価基であり；かつ

Ar⁴ は置換若しくは無置換の、ベンゼン、チオフエン、ビフェニル又はアントラセンの二価基である；

ことを特徴とする重合体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 2 4 8 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 5 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

氏 名

株式会社リコー